Über das Gleichgewicht und die Bewegung, insbesondere die Diffusion von Gasgemengen.

Von **J. Stefan**,

wirklichem Mitgliede der kais. Akademie der Wissenschaften.

Die Gesetze, welche in der Mechanik für das Gleichgewicht und die Bewegung von Flüssigkeiten abgeleitet werden, gelten zunächst nur für einfache Flüssigkeiten, d. i. solche, welche aus lauter gleichartigen Molecülen bestehen. Sie gelten auch noch für zwei oder mehrere an einander liegende Flüssigkeiten, wenn sich diese nicht mischen können. Ist aber eine Flüssigkeit ein Gemenge, also aus verschiedenen Arten von Molecülen zusammengesetzt, oder sind Flüssigkeiten an einander gelagert, welche sich zu mischen vermögen, so stören die Erscheinungen der Diffusion die nach den Gesetzen der Hydrostatik und Hydrodynamik berechneten Zustände des Gleichgewichtes und der Bewegung. Sollen die wirklichen Vorgänge in einem Gemenge berechnet werden, so genügt es nicht mehr, dasselbe als einen einheitlichen Körper zu betrachten, wie es die gewöhnliche Mechanik thut, es müssen Gleichungen aufgestellt werden, welche die Bedingungen des Gleichgewichtes und die Gesetze der Bewegung für jeden einzelnen Bestandtheil in dem Gemenge enthalten.

Namentlich gilt dies für Gase, welche alle sich gegenseitig zu durchdringen vermögen. Die Aufstellung der Gleichungen für das Gleichgewicht und die Bewegung von Gasgemengen, die Anwendung dieser Gleichungen zur Berechnung der Erscheinungen der Gasdiffusion, die Prüfung derselben durch den Vergleich zwischen Rechnung und Versuch, bilden den Gegenstand dieser Abhandlung.

Es werden im ersten Abschnitte derselben auf Grund des Erfahrungssatzes, dass der Druck eines Gasgemenges gleich

ist der Summe der Partialdrücke der Bestandtheile, nach dem Principe: In einem Gemenge wird jedes einzelne Gas so gedrückt, als es selber drückt, die Gleichungen des Gleichgewichtes für die einzelnen Bestandtheile eines Gasgemenges abgeleitet. Die Gleichungen sind die nämlichen, zu welchen das Dalton'sche Princip führt. Die Übereinstimmung derselben mit der Erfahrung ist bekannt.

Die aus ihnen nach dem D'Alembert'schen Princip folgenden Gleichungen der Bewegung stehen jedoch mit der Erfahrung in grobem Widerspruch. Dieser wird behoben, wenn man obigem für das Gleichgewicht geltenden Satze folgende Ergänzung gibt: In einem Gemenge erfährt jedes einzelne Theilchen eines Gases, wenn es sich bewegt, von jedem andern Gase einen Widerstand proportional der Dichte dieses Gases und der relativen Geschwindigkeit beider. Auf die Einheit des Volumens kommt also ein dem Producte der Dichten der beiden Gase und ihrer relativen Geschwindigkeit proportionaler Widerstand in Rechnung. Besteht das Gemenge aus mehr Gasen, so ist der Widerstand für jedes einzelne gleich der Summe der Widerstände, mit denen ihm die andern, jedes für sich gedacht, entgegenwirkten. Auf Grund dieser Annahme werden im zweiten Abschnitte die Gleichungen für die Bewegung eines Gemenges von zwei und mehr Gasen abgeleitet. Die Gleichungen für ein Gemenge von zwei Gasen stimmen der Form nach überein mit jenen, welche Maxwell auf Grund einer speciellen Hypothese über die innere Constitution der Gase abgeleitet hat. Den Schluss dieses Abschnittes bildet ein Excurs über die Natur des Widerstandes und eine auf das analoge Verhalten der Elektricitäten im galvanischen Strom hinweisende Note.

Im dritten Abschnitte werden die für ein Gemenge von zwei Gasen geltenden Gleichungen in derselben Weise, wie es schon von Maxwell geschehen, auf die Berechnung der freien Mengung zweier in ein Rohr eingeschlossener Gase angewendet. Die zur Berechnung dienende Gleichung ist von derselben Form, wie die Gleichung für die Verbreitung der Wärme durch Leitung. Für die Abhängigkeit des dem Leitungsvermögen entsprechenden „Diffusionscoëfficienten" von Temperatur, Druck und den Dichten der Gase führt die Theorie zu denselben Gesetzen, welche schon von

Herrn Prof. Loschmidt auf experimentellem Wege gefunden worden sind. Die directe Proportionalität des Diffusionscoëfficienten mit dem Quadrate der absoluten Temperatur, die verkehrte mit dem Druck liefert die Theorie unmittelbar. Für die Abhängigkeit von den Dichten der Gase gibt die Theorie kein bestimmtes Gesetz, sie bezeichnet aber von den möglichen als das einfachste das der reciproken Quadratwurzel aus dem Producte der Dichten der beiden Gase.

Im vierten Abschnitte werden die für ein Gemenge von drei Gasen geltenden Gleichungen angewendet zur Berechnung der Mengung zweier Gase, denen ein drittes gleichartig beigemischt ist. Es folgt, dass die Geschwindigkeit der Diffusion, auf denselben Druck bezogen, durch das dritte Gas nicht verändert wird, wenn es gleichartig mit einem der beiden andern, dass sie aber für jedes der beiden Gase vergrössert oder verkleinert wird, wenn das specifische Gewicht des beigemengten Gases unter oder über dem des andern der zwei Gase liegt. Das dritte Gas bleibt dann nicht gleichförmig vertheilt, sondern wird anfänglich auf die Seite des specifisch leichteren getrieben und kehrt zum Schluss wieder in die gleichförmige Vertheilung zurück. Diese von der Theorie vorausgesagten Erscheinungen sind durch die Versuche von Herrn Wretschko bestätigt worden.

Zur Berechnung der Erscheinungen der Diffusion in einem Gemenge von drei und mehr Gasen fordert die Theorie nur die Kenntnis jener Constanten, welche die Diffusion je zweier der Gase im Gemenge charakterisiren. Mit Hilfe dieser werden im fünften Abschnitte nach Formeln, welche sich durch approximative Integration der für ein Gemenge von drei Gasen geltenden Gleichungen ergeben, alle von Herrn Wretschko ausgeführten Versuche berechnet und stehen die berechneten und beobachteten Daten in unerwarteter Übereinstimmung.

Im sechsten Abschnitte werden nach den nämlichen Formeln die von Herrn Benigar über die Diffusion eines Gemenges von zwei Gasen in ein einfaches drittes ausgeführten Versuche berechnet mit demselben der Theorie günstigen Erfolg.

Im siebenten Abschnitte wird der Einfluss der Feuchtigkeit auf die Diffusion berechnet und den Versuchen entsprechend klein

gefunden. Daran schliessen sich einige Bemerkungen über das Verhalten des Wasserdampfes in der Luft.

Der achte und letzte Abschnitt enthält die Anwendung der Gleichungen für die Bewegung von Gasgemengen auf die Theorie der Diffusion der Gase durch poröse Wände. Die Gleichungen werden dadurch diesem Falle angepasst, dass der poröse Körper in dieselben ebenfalls als Gas, aber als ein unbewegliches, eingeführt wird. Für den einfachen Durchgang eines Gases durch eine Wand folgt das von Bunsen aufgestellte Gesetz, dass die austretende Gasmenge dem Überdruck proportional ist. Für den Diffusionscoëfficienten ergibt sich analog dem für zwei Gase gefundenen Gesetze das der reciproken Quadratwurzel aus der Dichte des Gases. Es wird zugleich auf die Abänderung hingewiesen, welche dieses Gesetz erleiden muss, wenn die Wand Gase zu absorbiren vermag. Für den Fall der entgegengesetzten Bewegung zweier Gase durch ein Diaphragma weicht die Theorie von der Bunsen'schen ab. Es folgt auch aus ihr das Graham'sche Gesetz des constanten Verhältnisses der ausgetauschten Gasmengen; doch ergeben sich die absoluten Mengen bei demselben Überdrucke kleiner, als beim einfachen Durchgang und nicht blos von den Differenzen, sondern auch von den absoluten Werthen der Drücke abhängig. Es wird nachgewiesen, dass der Widerstand, welchen das Diaphragma der Bewegung der Gase entgegensetzt, von derselben Ordnung ist, als jener, mit dem sich die bewegten Gase gegenseitig verzögern oder jener, welcher aus der Beimengung eines dritten Gases zu den zwei diffundirenden entspringt.

I. Die Gleichungen des Gleichgewichts.

Für das Gleichgewicht von Gasgemengen hat schon Dalton eine genügende Correction der Hydrostatik gefunden. Sie besteht in dem Dalton'schen Satze, dass in einem Gasgemenge jedes einzelne Gas nur gegen sich selber drückt, gegen die übrigen Bestandtheile des Gemenges aber weder einen Druck ausübt noch von denselben einen Druck erfährt.

Dalton, von der Ansicht Newton's ausgehend, dass der Druck keines Gases aus abstossenden Kräften zwischen den ein-

zelnen Theilchen entspringe, sprach ursprünglich seinen Satz in der Form aus, dass abstossende Kräfte nur zwischen Theilchen eines und desselben Gases thätig sind, dass aber Theilchen zweier verschiedener Gase in gar keiner Wechselwirkung zu einander stehen.

So widersprechend dieser Satz den gewöhnlichen physikalischen Ansichten erscheinen mag, so stimmen doch die daraus gezogenen Folgerungen mit der Erfahrung. Der Dalton'sche Satz ist als eine allerdings wenig passende Umschreibung eines Erfahrungssatzes zu betrachten, nämlich des Satzes, dass sich in einem Gasgemenge jeder Bestandtheil für sich so ins Gleichgewicht stellt, als ob er allein in dem vom Gemenge erfüllten Raume vorhanden wäre und in dieser bescheideneren Form ausgesprochen, hätte er von Anfang an nicht den Widerspruch erfahren, der ihm zu Theil wurde, noch auch so manche irrige Auffassung veranlasst.

Dass sich Gasgemenge nach dem Dalton'schen Satze ins Gleichgewicht stellen müssen, ist zuerst durch die moderne Gastheorie erklärt worden. Da nach dieser die Molecüle eines Gases in sehr raschen progressiven Bewegungen begriffen sind, so ist ein Gleichgewicht, welches aber immer nur ein dynamischer Beharrungszustand ist, nur dann möglich, wenn jedes Gas für sich in gleichförmiger Vertheilung sich befindet, vorausgesetzt, dass keine äusseren Kräfte auf das Gas wirken. Sind aber solche vorhanden, so ändern sie die Gleichförmigkeit der Vertheilung, aber für jedes Gas in separater Weise.

Man kann aber ein dem Dalton'schen äquivalentes Gesetz, ohne von einer bestimmten Hypothese über die innere Constitution der Gase auszugehen, unmittelbar ableiten als Folge des bekannten Erfahrungssatzes: der Gesammtdruck eines Gasgemenges gegen jede beliebige in demselben gedachte Fläche ist gleich der Summe der Partialdrücke, welche die einzelnen Bestandtheile des Gemenges ausüben würden, wenn dieselben jeder für sich allein in dem vom Gemenge erfüllten Volumen ausgebreitet wären.

Die Gleichungen des Gleichgewichtes einer Flüssigkeit werden bekanntlich auf folgende Weise gewonnen. Man betrachtet die in einem Elemente des von der Flüssigkeit erfüllten Raumes befindliche Masse als einen festen Körper, sucht die

Drücke, welche die umgebende Flüssigkeit auf die Flächen des Elementes ausübt, und die äusseren Kräfte, welche auf dieses Massenelement wirken. Die Bedingungen, unter welchen sich die Drücke und äusseren Kräfte an diesem unendlich kleinen Körper das Gleichgewicht halten, sind die Gleichgewichtsgleichungen und diese müssen für jedes einzelne Flüssigkeitselement erfüllt sein, wenn sich die ganze Flüssigkeit im Gleichgewichte befinden soll.

Als Raumelement wird bei Benützung eines orthogonalen Coordinatensystems ein kleines Parallelepiped gewählt, dessen Kanten dx, dy, dz den Coordinatenaxen parallel laufen. Die erste der Gleichgewichtsgleichungen, welche besagt, dass die auf das Flüssigkeitselement parallel der Axe der x wirkenden Kräfte die Resultante Null haben, ist

$$\rho X dx dy dz - \frac{dp}{dx} dx dy dz = 0.$$

Darin bedeutet ρ die Dichte der Flüssigkeit, X die auf die Einheit der Masse reducirte, nach der Axe der x geschätzte äussere Kraft, p den Druck. Das zweite Glied der Gleichung stellt die Kraft dar, welche die zwei gegen einander gerichteten Drücke auf die Vorder- und Hinterfläche $dydz$ des Parallelepipedes erzeugen.

Handelt es sich nun um die Bedingungen des Gleichgewichtes eines Gemenges, so muss eine analoge Betrachtung für jeden einzelnen Bestandtheil des Gemenges geführt werden.

Die Theilchen in dem gewählten Raumelemente, welche dem ersten Bestandtheil des Gemenges angehören, müssen für sich zu einem Massenelement dieses ersten Bestandtheils verbunden gedacht werden. Es bildet einen unendlich kleinen porösen Körper, welcher in dem Flüssigkeitsgemenge schwimmt. Es sind daher vor allem die Drücke aufzusuchen, welche auf diesen Elementarkörper wirken, und dann die äusseren Kräfte.

Was die ersteren anbetrifft, so betrachten wir zuerst die auf die Vorderfläche $dydz$ des Elementarkörpers wirkenden. Auf dieses Flächenstück entfällt für alle Bestandtheile des Gemenges zusammen der Druck $pdydz$. Von diesem Drucke kommt aber auf den in Betrachtung stehenden Elementarkörper nur ein Theil als bewegende Kraft. Wie gross dieser Theil, folgt aus dem Principe, dass im Gleichgewichte Druck und Gegendruck gleich sind, dass

also das herausgehobene Element des ersten Bestandtheils in der Fläche $dydz$ ebenso stark gedrückt wird, als es selbst gegen dieses Flächenstück drückt. Der von dem ersten Bestandtheile des Gemenges gegen die Fläche $dydz$ ausgeübte Druck ist aber nach dem oben angeführten Satze $p_1 dydz$, unter p_1 den Partialdruck verstanden, welchen dieser erste Bestandtheil ausüben würde, wäre er allein in dem Volumen $dxdydz$ vorhanden. Es wird also auch der betrachtete Elementarkörper in der Fläche $dydz$ so gedrückt, als wäre nur der erste Bestandtheil des Gasgemenges allein vorhanden. Dasselbe gilt aber auch bezüglich des Druckes auf irgend eine beliebige Fläche, welche den Elementarkörper begrenzt oder welche durch denselben gelegt wird. Die drückenden Kräfte sind dieselben, als wäre nur das dem Elementarkörper gleichartige Gas allein in dem Raume vorhanden.

Parallel zur Axe der x ist also, da sich die Drücke im Innern gegenseitig aufheben, nur auf der Vorderfläche $dydz$ des Elementes die Kraft

$$p_1 dydz$$

auf der gleich grossen Hinterfläche die Kraft

$$-\left(p_1 + \frac{dp_1}{dx} dx\right) dydz$$

in Rechnung zu bringen und bleibt

$$-\frac{dp_1}{dx} dxdydz$$

als Resultante.

Was nun die äusseren Kräfte anbetrifft, so sind in dem Falle, dass die Gase dem Mariotte'schen Gesetze folgen und bei der Mengung keinerlei Contraction erfahren, keine specifischen Wechselwirkungen zwischen den einzelnen Theilchen des Gemenges zu berücksichtigen und bleiben nur solche äussere Kräfte, welche auf den herausgehobenen Elementarkörper auch wirkten, wenn er allein in dem vom Gemenge erfüllten Raume vorhanden wäre.

Bezeichnet man daher mit X_1 die zur Axe der x parallele Componente der auf die Masseneinheit des ersten Gemengtheils wirkenden äusseren Kraft, mit ρ_1 die Dichte dieses Gemengtheils, so ist der oben angeführten Resultante der Drücke noch die bewegende Kraft

$$\rho_1 X_1 dxdydz$$

hinzuzufügen und somit wird die erste der Gleichgewichtsgleichungen

(1) $$\left(\rho_1 X_1 - \frac{dp_1}{dx}\right) dx dy dz = 0$$

oder nach Weglassung des Factors $dxdydz$

$$\rho_1 X_1 - \frac{dp_1}{dx} = 0.$$

Zu dieser kommen noch zwei analoge Gleichungen, welche die Kräfte und Druckgefälle nach den zwei andern Coordinatenaxen zerlegt enthalten.

Wie für das erste erhält man auch für jedes andere Gas im Gemenge ein ähnliches System von Gleichungen. Ist z. B. ρ_2 die Dichte, p_2 der Partialdruck des zweiten Gases, X_2 die auf die Einheit seiner Masse wirkende äussere Kraft nach der Axe der x geschätzt, so ist

$$\rho_2 X_2 - \frac{dp_2}{dx} = 0$$

die der obigen analoge Gleichgewichtsbedingung für das zweite Gas. Eine solche gilt für das dritte u. s. f. und diese Gleichungen sind nichts anderes als der analytische Ausdruck des Dalton'schen Satzes in der ihm oben schon gegebenen Form, dass jeder Bestandtheil in einem Gemenge sich unter denselben Bedingungen ins Gleichgewicht stellt, als wäre er allein in dem Raume vorhanden.

Die Übereinstimmung dieses Satzes mit der Erfahrung ist so vielfach bewiesen, dass über die Richtigkeit der aufgestellten Gleichungen kein Zweifel bestehen kann. Sie gelten aber natürlich nur innerhalb jener Grenzen, innerhalb welcher das Gesetz von Mariotte als giltig betrachtet wird.

II. Die Gleichungen der Bewegung.

Der Dalton'sche Satz führte zu den richtigen Gleichungen des Gleichgewichtes eines Gemenges von Gasen. Nicht denselben Dienst aber leistet er für die Probleme der Bewegung. Es ist durch ihn die definitive Gleichgewichtsstellung der Gase bestimmt, nicht aber die Art und Weise, wie sich das Gleichgewicht, wenn

es noch nicht besteht, herstellt. Nach dem Dalton'schen Satze müsste die Mischung zweier Gase mit grosser Geschwindigkeit stattfinden, während sie der Erfahrung gemäss nur sehr langsam vor sich geht.

Diese Thatsache ist von jeher als Waffe gegen den Dalton'schen Satz gebraucht worden, sie spricht aber nur gegen den falsch ausgedrückten, über die Grenzen seiner Giltigkeit ausgedehnten Satz, nicht aber gegen den Satz in der Form, wie er im vorhergehenden ausgesprochen wurde.

Es ist mir nicht bekannt, ob früher schon der Versuch gemacht worden ist, dem Dalton'schen Satze jene Ergänzung zu geben, welche seine Anwendung auf die Probleme der Bewegung eines Gemenges von Gasen gestattete, oder ob früher schon Gleichungen für die Gesetze, nach denen die Bewegung zweier Gase durch einander erfolgt, abgeleitet worden sind.

Erst in der neuesten Zeit hat Maxwell eine Theorie der Diffusion der Gase und damit die für Gasgemenge geltenden hydrodynamischen Gleichungen entwickelt, und zwar auf Grundlage der neueren Gastheorie. Er hat die Theorie der Diffusion in zwei Abhandlungen behandelt.

In der ersten[1] geht er von der Annahme aus, dass ein Gas als ein System von elastischen Kugeln zu betrachten sei, welche in sehr raschen, nach allen Richtungen vertheilten progressiven Bewegungen sich befinden und sucht das Gesetz, nach welchem ein solches System durch ein ähnliches zweites hindurch sich verbreitet. Maxwell selbst hat die in dieser Abhandlung geführten Betrachtungen später als nicht richtig bezeichnet. Er hat aber auch die hier benützte Annahme über die Constitution der Gase aufgegeben, zunächst, weil sie zur Erklärung der inneren Reibung in Gasen angewandt für die Abhängigkeit der Reibungsconstante von der Temperatur ein Gesetz lieferte, welches mit den von ihm angestellten Versuchen nicht stimmte.

In der zweiten Abhandlung[2] über die Theorie der Gase betrachtet Maxwell ein Gas als ein System von materiellen Punkten, welche in sehr raschen progressiven Bewegungen be-

---

[1] Philosophical Magazine (4). XIX. 19. und XX. 21.

[2] Phil. Mag. (4). XXXV. 129.

griffen sind und mit abstossenden, der fünften Potenz der Entfernung verkehrt proportionalen Kräften auf einander wirken. Dieses Kraftgesetz wurde von Maxwell gewählt, weil unter Annahme desselben die Rechnungen sich verhältnissmässig leicht führen lassen und für die Constante der inneren Reibung einen Ausdruck liefern, welcher mit der Erfahrung stimmt.

Die aus derselben Hypothese über die Wechselwirkung der einzelnen Theilchen zweier verschiedener Gase abgeleitete Theorie der Diffusion führt zum Resultate, dass die Geschwindigkeit der Mischung zweier Gase durch eine Constante, die sogenannte Diffusionsconstante bestimmt und dass diese, was zunächst ihre Abhängigkeit von der Temperatur betrifft, dem Quadrate der absoluten Temperatur proportional ist. Dieses Gesetz ist durch die Versuche von Herrn Prof. Loschmidt[1] bestätigt worden, und ist zu bemerken, dass auch in diesem Falle die erste Maxwell'sche Theorie ein anderes Verhältniss zwischen Diffusionsconstante und Temperatur geliefert hat.

Auch ein anderes Gesetz, dass die Diffusionsconstante dem Gesammtdruck der beiden diffundirenden Gase verkehrt proportional ist, hat durch die erwähnten Versuche seine Bestätigung gefunden.

Die Maxwell'sche Formel für die Diffusionsconstante gibt ferner noch die Abhängigkeit dieser von den Dichten der beiden diffundirenden Gase und von der Grösse der abstossenden Kraft zwischen zwei Gastheilchen in der Einheit der Entfernung. Mit diesem Theile der Maxwell'schen Formel lassen sich jedoch die Versuche von Herrn Prof. Loschmidt nicht in Übereinstimmung bringen, wenn man nicht eine ganz unmotivirte Annahme über die Abhängigkeit der Kraft in der Einheit der Entfernung von den Dichten der beiden Gase macht.

Abgesehen von diesem letzten Punkt genügt die Maxwell'sche Theorie allen Anforderungen, es lassen sich nach ihr alle Erscheinungen, welche sich auf die Mischung zweier einfacher Gase beziehen, rechnen. Das Studium der Maxwell'schen Abhandlung ist nicht leicht. Die in derselben gemachte Annahme über die innere Constitution der Gase verlangt sehr complicirte

---

[1] Sitzungsberichte LXI. 367 und LXII. 468.

Betrachtungen. Sie ist aber auch geeignet, von vorneherein abzuschrecken und selbst gegen die aus ihr gezogenen Consequenzen Misstrauen zu erregen.

Ich habe es daher unternommen, ebenso wie die Gleichungen für das Gleichgewicht auch die Gleichungen für die Bewegung von Gasgemengen auf anderem, empiristischem Wege abzuleiten, auf Grund eines einfachen Princips, durch welches allerdings das Resultat einer auf die innere Constitution der Gase zu basirenden Theorie anticipirt wird, welches aber so einfach ist, dass es sich wie von selbst darbietet.

Dadurch wird es möglich, nicht nur die Gleichungen für die Bewegung eines Gemenges von zwei Gasen schnell zu gewinnen, sondern auch dieselben unmittelbar auf den Fall eines Gemenges mehrerer Gase zu erweitern. Auch der Übergang zur Theorie der Diffusion der tropfbaren Flüssigkeiten ist damit angebahnt. Endlich erhält die Theorie der Diffusion eine Gestalt, welche dieselbe in den gewöhnlichen Lehrcurs der Hydrodynamik einzufügen gestattet. In ähnlicher Weise sind auch die durch die innere Reibung der Flüssigkeiten bedingten Modificationen der hydrodynamischen Gleichungen längst in diese eingeführt worden, ohne dass man auf eine die Reibung aus der inneren Constitution der Flüssigkeiten ableitende Theorie sich gestützt hätte.

Das Princip, welches der Theorie zu Grunde gelegt werden soll, ist folgendes: In einem Gasgemenge erfährt jedes einzelne Theilchen eines einfachen Gases, wenn es sich bewegt, von jedem andern einfachen Gase einen Widerstand, welcher der Dichte dieses anderen Gases und der relativen Geschwindigkeit der beiden gegen einander proportional ist.

Mit Hilfe dieser Annahme gelangt man aus den oben für die einzelnen Gase eines Gemenges abgeleiteten Gleichgewichtsgleichungen auf gewöhnliche Weise zu den Bewegungsgleichungen. Man hat nämlich in jeder Gleichung der Art, wie die Gleichung (1), zu der äusseren und der aus der Druckdifferenz herrührenden Kraft noch den Bewegungswiderstand hinzuzufügen, und die Summe dieser Kräfte dem Producte aus der Masse des Elementes und seiner Beschleunigung gleich zu setzen. Bezeichnet man den nach der Axe der x geschätzten Widerstand mit W_1,

die zur selben Axe parallele Beschleunigung des aus dem ersten Gase gebildeten Elementarkörpers mit ξ_1, so wird

$$\left(\rho_1 X_1 - \frac{dp_1}{dx}\right) dxdydz - W_1 = \rho_1 \xi_1 dxdydz.$$

Was nun die Grösse W_1 anbetrifft, so hat der Widerstand für jedes einzelne Molecül des ersten Gases in dem Elemente *dxdydz* einen der Dichte des zweiten Gases und der Differenz der nach derselben Axe gerichteten Geschwindigkeiten der beiden Gase, welche mit u_1 und u_2 bezeichnet werden mögen, also dem Producte $\rho_2 (u_1 - u_2)$ proportionalen Betrag. Auf alle in *dxdydz* enthaltenen Theilchen kommt daher eine Kraft zu berechnen, deren Grösse der Anzahl dieser Theilchen oder der in *dxdydz* enthaltenen Masse des ersten Gases proportional wird, so dass man

$$W_1 = A_{12} \rho_1 \rho_2 (u_1 - u_2) \, dxdydz.$$

setzen kann, worin A_{12} eine von der Natur der beiden Gase abhängige Constante bedeutet. Die Gleichung für die Bewegung parallel zur Axe der x hat daher für das erste Gas die Gestalt

$$\rho_1 \xi_1 = \rho_1 X_1 - \frac{dp_1}{dx} - A_{12} \rho_1 \rho_2 (u_1 - u_2)$$

Auf dieselbe Weise findet man den Widerstand W_2, welchen die in *dxdydz* enthaltenen Theilchen des zweiten Gases bei ihrer Bewegung erfahren

$$W_2 = A_{21} \rho_1 \rho_2 (u_2 - u_1) \, dxdydz.$$

und die Bewegungsgleichung für das zweite Gas wird in analoger Art

$$\rho_2 \xi_2 = \rho_2 X_2 - \frac{dp_2}{dx} - A_{21} \rho_1 \rho_2 (u_2 - u_1).$$

Da die mit W_1 und W_2 bezeichneten Kräfte aus Wechselwirkungen zwichen den im Elemente *dxdydz* zur selben Zeit befindlichen Theilchen des ersten und zweiten Gases entspringen, so ändern sie die Bewegung des Schwerpunktes dieses Elementes nicht. Es ist also

$$A_{12} \rho_1 \rho_2 (u_1 - u_2) + A_{21} \rho_1 \rho_2 (u_2 - u_1) = 0$$

oder es ist

$$A_{12} = A_{21}$$

so dass die Bewegungsgleichungen für die beiden Gase nunmehr so geschrieben werden können

$$\begin{aligned} \rho_1\xi_1 &= \rho_1 X_1 - \frac{dp_1}{dx} - A_{12}\rho_1\rho_2(u_1 - u_2) \\ \rho_2\xi_2 &= \rho_2 X_2 - \frac{dp_2}{dx} - A_{12}\rho_1\rho_2(u_2 - u_1) \end{aligned} \qquad (2)$$

und diese zwei Gleichungen sind der Form nach dieselben, welche Maxwell aus seiner Theorie der Gase abgeleitet hat.

Handelt es sich um ein Gemenge von mehr als zwei Gasen, so kommt zu dem Widerstande, welchen ein Theilchen des ersten Gases in seiner Bewegung vom zweiten Gase erfährt, der vom dritten, vierten Gase u. s. w. hinzu, so dass man z. B. für ein Gemenge von drei Gasen die Gleichungen hat

$$\begin{aligned} \rho_1\xi_1 &= \rho_1 X_1 - \frac{dp_1}{dx} - A_{12}\rho_1\rho_2(u_1 - u_2) - A_{13}\rho_1\rho_3(u_1 - u_3) \\ \rho_2\xi_2 &= \rho_2 X_2 - \frac{dp_2}{dx} - A_{12}\rho_1\rho_2(u_2 - u_1) - A_{23}\rho_2\rho_3(u_2 - u_3) \\ \rho_3\xi_3 &= \rho_3 X_3 - \frac{dp_3}{dx} - A_{13}\rho_1\rho_3(u_3 - u_1) - A_{23}\rho_2\rho_3(u_3 - u_2) \end{aligned} \qquad (3)$$

worin die Bedeutungen der mit dem Index 3 versehenen Grössen nach den eingeführten Bezeichnungen ohne weiters klar sind.

Zu diesen Gleichungen kommen noch analog gebaute, welche sich auf die nach den Axen der y und z entfallenden Theilbewegungen beziehen. Durch das System dieser Gleichungen sind aber die Bewegungen der einzelnen Gase noch nicht bestimmt. Es muss noch, wie in der gewöhnlichen Hydrodynamik, die Continuitätsgleichung, und zwar für jedes einzelne Gas im Gemenge muss eine solche Gleichung hinzukommen, welche den Zuwachs von Masse jedes Gases im Elemente $dxdydz$ durch die zu- und abfliessende Menge desselben ausdrückt. Sie ist, unter u_1, v_1, w_1 die nach den Coordinatenaxen geschätzten Componenten der Geschwindigkeit des ersten Gases verstanden,

$$\frac{d\rho_1}{dt} + \frac{d(\rho_1 u_1)}{dx} + \frac{d(\rho_1 v_1)}{dy} + \frac{d(\rho w_1)}{dz} = 0 \qquad (4)$$

für das erste Gas, und eine ähnliche gilt für das zweite, dritte u. s. f.

Damit sind die allgemeinen, für ein Gemenge von Gasen geltenden hydrodynamischen Gleichungen gewonnen.

Was die Natur des hier in die Rechnung gezogenen Widerstandes anbetrifft, so besteht derselbe in einer Übertragung von Bewegung von den Theilchen des einen auf die Theilchen des andern Gases. Man kann sich davon verschiedene Vorstellungen machen, z. B. die folgende.

Trifft ein Theilchen des ersten Gases, welches die Masse m_1 haben soll, auf ein Theilchen des zweiten Gases von der Masse m_2, so verliert das erstere dabei die Geschwindigkeit c_1, das zweite gewinnt die Geschwindigkeit c_2, so dass die Bewegung des Schwerpunktes der beiden Theilchen dadurch nicht geändert wird. Es besteht dann die Gleichung

$$m_1 c_1 = m_2 c_2.$$

Ein derartiger Verlust von Geschwindigkeit tritt für das Theilchen m_1 in einer Zeit τ so vielmal ein, als es Theilchen des zweiten Gases in dieser Zeit trifft. Sei die Anzahl dieser getroffenen Theilchen n_2, so ist auf die Zeit τ der Geschwindigkeitsverlust $n_2\, c_1$ zu berechnen und diesem entspricht eine denselben bedingende Kraft von der Grösse

$$\frac{m_1 c_1 n_2}{\tau}.$$

Sind in dem Volumenelemente $dxdydz$ vom ersten Gase N_1 Theilchen vorhanden, so entfällt auf diese alle zusammen genommen die Kraft

$$\frac{N_1 m_1 c_1 n_2}{\tau} = \frac{\rho_1 c_1 n_2}{\tau} dxdydz$$

wenn $N_1 m_1 = \rho_1 dxdydz$ gesetzt wird.

Das Theilchen m_1 erfährt beim Zusammentreffen mit den Theilchen m_2 natürlich nicht nur eine Änderung seiner Geschwindigkeit in der Richtung seiner Bewegung, sondern erhält im allgemeinen auch noch transversale Bewegungen, welche sich aber bei den vielen auf einander folgenden Zusammenkünften auf alle möglichen Richtungen vertheilen und wechselseitig aufheben werden, so dass man von ihnen absehen darf.

Denkt man sich der Einfachheit wegen, dass die Theilchen des zweiten Gases ruhen und die des ersten mit der relativen

Geschwindigkeit der beiden Gase $u_1 - u_2$ sich durch dieselben bewegen, nimmt man ferner an, die Theilchen m_1 und m_2 seien Kugeln, so wird die Zahl n_2 auf folgende Art gefunden. Man beschreibe mit der Summe der Radien der beiden Kugeln m_1 und m_2 einen Kreis. Die Fläche dieses Kreises heisse σ. Zu dieser Fläche als Grundfläche construire man einen Cylinder von der Höhe $(u_1 - u_2)\,\tau$, die Zahl der Theilchen des zweiten Gases, welche in diesem Cylinder liegen, ist n_2. Den Werth von n_2 gibt die Proportion

$$n_2 m_2 : \sigma(u_1 - u_2)\tau = \rho_2 : 1$$

also wird

$$n_2 = \frac{\sigma\rho_2(u_1 - u_2)\tau}{m_2}.$$

Wird diese Formel in den oben abgeleiteten Ausdruck für den Widerstand eingesetzt, so erhält man für denselben

$$\frac{\sigma c_1}{m_2}\rho_1\rho_2(u_1 - u_2)\,dxdydz = A_{12}\rho_1\rho_2(u_1 - u_2)\,dxdydz$$

worin A_{12} für $\frac{\sigma c_1}{m_2}$ gesetzt worden ist. Da

$$\frac{c_1}{m_2} = \frac{c_2}{m_1}$$

so kann man auch

$$A_{12} = \frac{\sigma c_2}{m_1} = \sigma\sqrt{\frac{c_1 c_2}{m_1 m_2}}$$

setzen und ist durch die letzte Formel A_{12} als symmetrische Function der die beiden Gase bestimmenden Constanten ausgedrückt. Damit dieser Werth von A_{12} mit den Ergebnissen der Erfahrung, auf welche im Folgenden wird hingewiesen werden, stimme, ist $\sqrt{c_1 c_2}$ als eine von u_1 und u_2 unabhängige Grösse zu betrachten. Sie ist auch unabhängig von der Temperatur der Gase und variirt das Product $\sigma\sqrt{c_1 c_2}$ für verschiedene Paare von Gasen nur wenig.

Auf eine derartige Formel für A_{12} käme man auch dann, wenn man die Theilchen m_1 und m_2 von anderer als der Kugelgestalt voraussetzte. Nur hätte dann σ eine andere Bedeutung. Die Kugelgestalt ist im vorhergehenden nur als das einfachste Beispiel genommen worden.

Anders gestaltet sich die Ableitung der Zahl n_2 nach der neueren Gastheorie. Nach dieser besitzen die einzelnen Theilchen m_1, m_2 in Folge ihrer Temperatur so grosse Geschwindigkeiten, dass gegen dieselben die Geschwindigkeiten u_1 und u_2 keinen merklichen Einfluss auf die Anzahl der Zusammenstösse der Theilchen üben. Es wird dadurch n_2 von u_1—u_2 unabhängig. Dafür aber wird der Geschwindigkeitsverlust c als dieser Differenz u_1—u_2 proportional in Rechnung gezogen, so dass für den Widerstand wieder eine Formel von derselben Art, wie die oben gebrauchte, resultirt.

Diese Andeutungen dürften genügen zur Darstellung eines Bildes von der Natur des angenommenen Bewegungswiderstandes. Diesen Widerstand wirklich zu erklären ist hier nicht die Absicht, da der eigentliche Zweck, der in dieser Abhandlung angestrebt wird, nur die Aufstellung von Gleichungen ist, durch welche die Erscheinungen in einer der Erfahrung entsprechenden Weise berechnet werden können.

Noch eine, allerdings nicht zum Gegenstande dieser Abhandlung gehörende Bemerkung will ich hier beifügen.

Dass bei der Bewegung zweier Flüssigkeiten durch einander für jede ein dem Producte aus den Dichten und der relativen Geschwindigkeit proportionaler Widerstand in Rechnung zu ziehen sei, dieses Gesetz gilt nicht nur für gasförmige, sondern auch für tropfbare Flüssigkeiten. Es gilt auch für die in entgegengesetzten Richtungen strömenden positiven und negativen Elektricitäten. Der Widerstand, den diese in einem Leiter finden, ist ebenfalls dem Producte der Dichten der zwei Elektricitäten und ihrer relativen Geschwindigkeit proportional. Da in einem elektrischen Strom die Dichten der beiden Elektricitäten gleich, ebenso die Geschwindigkeiten gleich aber entgegengesetzt sind, so kann man auch sagen, der Widerstand ist dem Quadrate der Dichte und der Geschwindigkeit der positiven Elektricität proportional und der Proportionalfactor nur von der Natur des Leiters abhängig. Es ist mir nicht bekannt, ob dieser Satz schon ausgesprochen worden. Er vermittelt in der einfachsten Weise den Übergang von der Elektrostatik zur Lehre von der Bewegung der Elektricität. Auch die Definition der elektromotorischen Kraft in der Theorie der Induction gewinnt durch diesen Satz einen klareren Ausdruck.

III. Über die Diffusion eines Gemenges von zwei Gasen.

Maxwell hat die für ein Gemenge von zwei Gasen abgeleiteten Gleichungen (2) angewendet zur Berechnung des einfachen Falles, in welchem in zwei Theilen einer an beiden Enden geschlossenen, gleichweiten Röhre zwei Gase unter demselben Druck zu Beginn des Versuches getrennt sich befinden und dann frei in einander diffundiren. In der Art sind von Graham einige Versuche angestellt worden und dann in ausgedehnterer und exacterer Weise von Herrn Prof. Loschmidt.

Da später bei Behandlung complicirterer Fälle dieser einfachste als Leitfaden dient, so will ich in Kürze die darauf sich beziehende Rechnung mittheilen.

Von äusseren Kräften soll abgesehen, ferner angenommen werden, dass innerhalb der Röhre der Gesammtdruck der beiden Gase überall constant sei, also auch unabhängig von der Zeit. Es hat dann das Gemenge als Ganzes keine fortschreitende Bewegung. Auch die Beschleunigungen der einzelnen Elemente der beiden Gase sollen vernachlässigt werden, wozu die Langsamkeit, mit der die Mischung vor sich geht, die Berechtigung gibt.

Die Gleichungen (2) reduciren sich somit auf

$$\frac{dp_1}{dx} + A_{12}\rho_1\rho_2(u_1 - u_2) = 0$$

$$\frac{dp_2}{dx} + A_{12}\rho_1\rho_2(u_2 - u_1) = 0$$

zu denen noch die beiden für die Continuität, nämlich

$$\frac{d\rho_1}{dt} + \frac{d(\rho_1 u_1)}{dx} = 0$$

$$\frac{d\rho_2}{dt} + \frac{d(\rho_2 u_2)}{dx} = 0$$

hinzu kommen. Dabei ist vorausgesetzt, dass die Bewegung der Gase nur parallel zur Röhrenaxe, welche die Axe der x ist, stattfindet.

Für die weiteren Entwicklungen ist es bequemer, in diese Gleichungen an die Stelle der Dichten überall die Drücke als

Variable einzuführen. Die Dichten der beiden Gase unter dem Normaldrucke p_0 und bei der Temperatur Null der Celsischen Scala seien d_1 und d_2. Die absolute, nach dem Luftthermometer gemessene Temperatur des Eispunktes soll mit T_0, die absolute Temperatur der beiden Gase mit T bezeichnet werden. Dann ist nach dem Gesetze von Mariotte und Gay-Lussac

$$\rho_1 = d_1 \frac{T_0 p_1}{T p_0}, \quad \rho_2 = d_2 \frac{T_0 p_2}{T p_0}.$$

Zur Abkürzung werde

(5) $$A_{12} \frac{d_1 d_2 T_0^{\,2}}{p_0 p_0 T^2} = b_{12}$$

$$p_1 u_1 = q_1, \quad p_2 u_2 = q_2, \quad p_1 + p_2 = p$$

gesetzt, so nehmen dann die obigen Gleichungen folgende Gestalt an:

(6) $$\frac{dp_1}{dx} + b_{12}(p_2 q_1 - p_1 q_2) = 0$$
$$\frac{dp_2}{dx} + b_{12}(p_1 q_2 - p_2 q_1) = 0$$

(7) $$\frac{dp_1}{dt} + \frac{dq_1}{dx} = 0$$
$$\frac{dp_2}{dt} + \frac{dq_2}{dx} = 0$$

$\rho_1 u_1$ und $\rho_2 u_2$ bedeuten die auf die Einheiten der Zeit und des Querschnittes bezogenen Strömungsmengen der beiden Gase. Diese werden daher zugleich durch q_1 und q_2 gemessen.

Addirt man die beiden letzten Gleichungen und berücksichtigt, dass

$$\frac{d(p_1 + p_2)}{dt} = \frac{dp}{dt} = 0$$

so folgt

$$\frac{d(q_1 + q_2)}{dx} = 0$$

also nach der ganzen Röhre $q_1 + q_2$ constant. Da aber durch die geschlossenen Enden der Röhre kein Austritt von Gas stattfindet, so ist daselbst, also auch in der ganzen Röhre

(8) $$q_1 + q_2 = 0$$

Demzufolge vereinfachen sich die Gleichungen (6) in

$$\frac{dp_1}{dx} + b_{12} p q_1 = 0$$
$$\frac{dp_2}{dx} + b_{12} p q_2 = 0 \qquad (9)$$

und wenn man aus denselben mit Hilfe der Gleichungen (7) q_1 und q_2 elimirt, in

$$\frac{dp_1}{dt} = \frac{1}{b_{12}p} \frac{d^2p_1}{dx^2} = k \frac{d^2p_1}{dx^2}$$
$$\frac{dp_2}{dt} = \frac{1}{b_{12}p} \frac{d^2p_2}{dx^2} = k \frac{d^2p_2}{dx^2} \qquad (10)$$

und darin heisst k die Diffusionsconstante der betrachteten Combination der beiden Gase.

Ist p_1 den Anfangs- und Grenzbedingungen gemäss gefunden, so folgt der Ausdruck für p_2 auch aus $p_2 = p - p_1$.

Die den Versuchen von Herrn Prof. Loschmidt entsprechenden Anfangsbedingungen sind, wenn a die ganze Länge des Diffusionsrohrs bedeutet,

$$\left.\begin{array}{l} p_1 = p \text{ von } x = o \text{ bis } x = \frac{a}{2} \\ p_1 = o \text{ von } x = \frac{a}{2} \text{ bis } x = a \end{array}\right\} \text{für } t = 0.$$

Die Grenzbedingungen sind

$$\frac{dp_1}{dx} = 0 \text{ für } x = 0,\ x - a \text{ und jedes } t.$$

Diesen Bedingungen entspricht folgendes Integral der für p_1 gegebenen Differentialgleichung

$$p_1 = p\left[\frac{1}{2} + \frac{2}{\pi} e^{-\frac{\pi^2 kt}{a^2}} Cos \frac{\pi x}{a} - \frac{2}{3\pi} e^{-\frac{9\pi^2 kt}{a^2}} Cos \frac{3\pi x}{a} + \ldots\right]. \quad .(11)$$

Die nach der Zeit t in der ersten Hälfte der Röhre befindliche Menge des ersten Gases ist, wenn mit Q der Querschnitt der Röhre bezeichnet wird, bestimmt durch

$$Q\int_{0}^{\frac{a}{2}} p_1 dx = Qpa\left[\frac{1}{4} + \frac{2}{\pi^2} e^{-\frac{\pi^2 kt}{a^2}} + \frac{2}{9\pi^2} e^{-\frac{9\pi^2 kt}{a^2}} + . \qquad \right]$$

die in der zweiten Hälfte befindliche hingegen ist

$$Q\int_{\frac{a}{2}}^{a} p_1 dx = Qpa\left[\frac{1}{4} - \frac{2}{\pi^2} e^{-\frac{\pi^2 kt}{a^2}} - \frac{2}{9\pi^2} e^{-\frac{9\pi^2 kt}{a^2}} - \qquad \right]$$

Die Differenz dieser beiden Grössen ist

$$D = \frac{4Qap}{\pi^2}\left[e^{-\frac{\pi^2 kt}{a^2}} + \frac{1}{9} e^{-\frac{9\pi^2 kt}{a^2}} + \qquad \right]$$

die Summe hingegen

$$S = \frac{Qap}{2}$$

so dass man die Beziehung

$$\frac{D}{S} = \frac{8}{\pi^2}\left[e^{-\frac{\pi^2 kt}{a^2}} + \frac{1}{9} e^{-\frac{9\pi^2 kt}{a^2}} + \qquad \right]$$

hat, welche, wenn das Verhältniss von D zu S experimentell bestimmt worden ist, zur Berechnung von k verwendet werden kann. Wird t nicht zu klein gewählt, so kann man sich auf das erste Glied der Reihe beschränken und es sind nach der Formel

$$\frac{D}{S} = \frac{8}{\pi^2} e^{-\frac{\pi^2 kt}{a^2}} \tag{12}$$

auch die Diffusionsconstanten aus den Versuchen von Herrn Prof. Loschmidt berechnet worden.

Es haben nun die mit ein und derselben Gascombination bei verschiedenen Temperaturen und unter verschiedenen Drücken ausgeführten Versuche gelehrt, dass erstens k dem Quadrate der absoluten Temperatur direct und zweitens, dass k dem Gesammtdruck der beiden diffundirenden Gase verkehrt proportional ist.

Diese Relationen sind in dem Ausdrucke, welcher abkürzend mit k bezeichnet worden ist, unmittelbar ersichtlich.

Es ist nämlich

$$k = \frac{1}{b_{12}p} = \frac{1}{A_{12}} \frac{p_0 p_0}{d_1 d_2}\left(\frac{T}{T_0}\right)^2 \cdot \frac{1}{p}$$

und ist A_{12} als eine von der Temperatur unabhängige, nur von der chemischen Natur der Gase abhängige Grösse zu betrachten.

Die mit verschiedenen Gascombinationen ausgeführten Versuche haben ferner erkennen lassen, dass k der Quadratwurzel aus dem Producte der Dichten der beiden Gase verkehrt proportional ist. Doch gilt diese Beziehung nur näherungsweise. Auch auf diese Beziehung wird man durch die für k geltende Formel geführt. Wie bemerkt, ist A_{12} von der chemischen Natur der beiden Gase abhängig, und zwar von beiden Gasen in gleicher Weise, so dass A_{12} eine symmetrische Function der die chemische Beschaffenheit der beiden Gase bestimmenden Grössen sein muss. Aus der Bedeutung des Ausdruckes

$$A_{12}\rho_1\rho_2(u_1-u_2)$$

welcher in der Gleichung (2) dem Producte aus einer Dichte und einer Beschleunigung homogen ist, folgt, dass A_{12} selbst der reciproke Werth des Productes aus einer Dichte und einer Zeitgrösse sein muss. Da aber A_{12} von den Dichten der beiden Gase in glei- Weise abhängen muss, so ist es ein Bruch, dessen Nenner eine Function der beiden Dichten d_1 und d_2 und zwar eine Function erster Dimension ist und die einfachste solche Function ist $\sqrt{d_1 d_2}$. Dann folgt aber auch k dieser Quadratwurzel aus dem Producte der Dichten der beiden Gase verkehrt proportional.

Die von Herrn Prof. Loschmidt gefundenen Werthe von k bezogen auf die Temperatur 0°C und den Normaldruck einer Quecksilbersäule von 760 Mm. sind z. B. für die Combinationen

Wasserstoff — Sauerstoff	0·260
Wasserstoff — Kohlensäure	0·200
Sauerstoff — Kohlensäure	0·051

Die reciproken Werthe der Diffusionsconstanten, oben mit $b_{12}p$ bezeichnet, welche in den späteren Entwicklungen werden gebraucht werden, sind für die Combinationen

Wasserstoff — Sauerstoff	3·846
Wasserstoff — Kohlensäure	5·000
Sauerstoff — Kohlensäure	19·608

Diesen Zahlen liegt das Meter als Längen-, die Stunde als Zeiteinheit zu Grunde. Wie aus der Gleichung

$$\frac{dp_1}{dt} = k\frac{d^2p_1}{dx^2}$$

ersichtlich ist, bedeutet k eine Fläche dividirt durch eine Zeit und ist nach diesem Verhältniss die Umrechnung der obigen Zahlen in Bezug auf andere Masseinheiten auszuführen.

Die physikalische Bedeutung der Grösse k ergibt sich aus den Gleichungen (9). Es ist jedoch, um für k einen einfachen Ausdruck zu gewinnen, nothwendig, die in der Zeiteinheit durch die Einheit des Querschnittes gehenden Mengen der Gase, nicht wie es oben geschehen, durch die Grössen q_1 und q_2 zu messen, sondern durch die Volumina, welche diese Gasmengen unter dem Normaldrucke p_0 und bei der Temperatur des Versuches einnehmen. Bezeichnet man mit s_1 die Dichte des einen Gases unter diesem Drucke und bei der Beobachtungstemperatur, so ist

$$q_1 = p_1u_1 = \frac{p_0}{s_1}\rho_1u_1$$

und die Gasmasse ρ_1u_1 wird, wenn ihr die Dichte s_1 gegeben wird, ein Volumen v_1 einnehmen, so dass

$$\rho_1u_1 = v_1s_1$$

wird. Demnach ist

$$q_1 = p_0v_1$$

und setzt man diesen Werth in die erste der Gleichungen (9), so wird

$$\frac{dp_1}{dx} + b_{12}pp_0v_1 = 0$$

oder, wenn man für $b_{12}p$ den reciproken Werth von k einsetzt,

$$v_1 = -\frac{k}{p_0}\frac{dp_1}{dx}.$$

Denkt man sich ein prismatisches Gefäss, dessen Querschnitt ein Quadratmeter, dessen Länge ein Meter, an dessen erster Seite der Druck des einen Gases p_1 constant $= p_0$, auf der anderen Seite constant $= 0$ gehalten wird, so ist k das in einer Stunde durch dieses Gefäss gehende Volumen des einen Gases. Ein gleich grosses Volumen geht vom zweiten Gase in der entgegengesetzten Richtung und für dieses zweite Gas ist p_2 constant $= 0$ auf der einen und constant $= p_0$ auf der zweiten Seite.

Für die drei obigen Combinationen sind also die auf solche Weise in einer Stunde durchgehenden Gasmengen 0·260, 0·200, 0·051 Kubikmeter.

IV. Über die Diffusion eines Gemenges von drei Gasen.

Durch die Versuche von Herrn Prof. Loschmidt ist bewiesen, dass der Vorgang der Diffusion zweier Gase durch einander durch die Differentialgleichung

$$\frac{dp_1}{dt} = k\frac{d^2p_1}{dx^2}$$

so weit genau dargestellt wird, dass keine über die Grenzen der möglichen Beobachtungsfehler gehenden Abweichungen sich ergeben, wie man auch die Dauer der Diffusion, den Druck und die Temperatur der Gase variiren mag. Was nun die Differentialgleichung selbst anbetrifft, so tritt dieselbe auch in der Theorie der Wärmeleitung auf, man hat sie auch zur Berechnung der Vorgänge bei der Hydrodiffusion angewendet. Es misst p_1 in dem betrachteten Gemenge gewissermassen die Concentration dieses Gemenges in Bezug auf das erste Gas und obige Gleichung besagt, dass die durch die Einheit des Querschnittes geführte Gasmenge der Concentrationsdifferenz proportional ist. Die hervorgehobene Übereinstimmung zwischen Erfahrung und Theorie kann demnach nicht als ein Beweis für die Richtigkeit der ihr zu Grunde liegenden Anschauungen betrachtet werden, da man zu der in Rede stehenden Differentialgleichung auch auf anderem Wege gelangen kann.

Es erschien daher nothwendig, zur Prüfung dieser Anschauungen noch andere Fälle zu untersuchen und mussten die auf Gemenge von mehr als zwei Gasen erweiterten Gleichungen dazu als besonders geeignet betrachtet werden, weil sie zu Folgerungen führen, die man z. B. aus dem eben erwähnten Princip, dass die diffundirenden Gasmengen durch die Concentrationsdifferenzen bestimmt sind, nicht ableiten kann.

Der einfachste Fall, der sich zuerst darbietet, ist der Fall der Diffusion in einem Gemenge von drei Gasen, in welchem zu Beginn des Versuches das dritte Gas zwei andern im Diffusions-

rohr getrennten zu gleichen Theilen beigemengt ist. Dieser Fall wurde schon durch die Frage nahe gelegt, welchen Einfluss die Feuchtigkeit auf die Vorgänge der Diffusion nimmt.

Für die Diffusion eines Gemenges von drei Gasen gelten mit Vernachlässigung der Beschleunigungen und äusseren Kräfte die Gleichungen

$$\frac{dp_1}{dx} + A_{12}\rho_1\rho_2(u_1 - u_2) + A_{13}\rho_1\rho_3(u_2 - u_3) = 0$$

$$\frac{dp_2}{dx} + A_{12}\rho_1\rho_2(u_2 - u_1) + A_{23}\rho_2\rho_3(u_2 - u_3) = 0$$

$$\frac{dp_3}{dx} + A_{13}\rho_1\rho_3(u_3 - u_1) + A_{23}\rho_2\rho_3(u_3 - u_2) = 0.$$

Führt man an Stelle der Dichten überall die Drücke als Variable ein und analog den im vorhergehenden Abschnitte gebrauchten Bezeichnungen q_1, q_2 und b_{12} die Bezeichnungen q_1, q_2, q_3, b_{12}, b_{13}, b_{23}, so nehmen diese Gleichungen folgende Gestalt an

$$\frac{dp_1}{dx} = b_{12}(p_1q_2 - p_2q_1) + b_{13}(p_1q_3 - p_3q_1)$$

(13) $$\frac{dp_2}{dx} = b_{12}(p_2q_1 - p_1q_2) + b_{23}(p_2q_3 - p_3q_2)$$

$$\frac{dp_3}{xd} = b_{13}(p_3q_1 - p_1q_3) + b_{23}(p_3q_2 - p_2q_3)$$

Zu diesen kommen noch die drei Continuitätsgleichungen, nämlich

$$\frac{dp_1}{dt} + \frac{dq_1}{dx} = 0$$

(14) $$\frac{dp_2}{dt} + \frac{dq_2}{dx} = 0$$

$$\frac{dp_3}{dt} + \frac{dq_3}{dx} = 0$$

welche, da wieder

(15) $$p_1 + p_2 + p_3 = p$$

von x und t unabhängig ist, die Relation

(16) $$q_1 + q_2 + q_3 = o$$

liefern.

Diese Formeln geben nun unmittelbar das merkwürdige Resultat, dass das dritte Gas, welches zu Beginn des Versuches gleichförmig durch das ganze Diffusionsrohr vertheilt ist, während der Diffusion der zwei anderen Gase nicht in gleichförmiger Vertheilung bleiben kann. Die Gleichförmigkeit der Vertheilung bedingt nämlich die Gleichungen

$$\frac{dp_3}{dx} = o, \quad q_3 = 0$$

unter dieser Voraussetzung gibt aber die dritte der Gleichungen (13)

$$b_{13}q_1 + b_{23}q_2 = o \tag{17}$$

hingegen folgt aus der Gleichung (16)

$$q_1 + q_2 = o \tag{18}$$

welche zwei Gleichungen neben einander nur bestehen können, wenn q_1 und q_2 für sich Null sind, d. h. das ganze Gasgemenge bereits im Zustande des Gleichgewichtes sich befindet.

In welcher Art die Störung der gleichen Vertheilung des dritten Gases vor sich geht, ersieht man aus den zwei ersten der Gleichungen (13).

Eliminirt man aus der ersten mit Hilfe der Gleichungen (15) und (16) die Grössen p_2 und q_2, so folgt

$$\frac{dp_1}{dx} = -b_{12}pq_1 + (b_{12} - b_{13})(p_3q_1 - p_1q_3) \tag{19}$$

Diese Gleichung verwandelt sich für den Fall, dass

$$b_{12} = b_{13}$$

dass also das erste Gas gegen das zweite denselben Diffusionscoëfficienten besitzt wie gegen das dritte, in die erste der Gleichungen (9), d. h. das erste Gas diffundirt in das zweite mit derselben Geschwindigkeit, als dies ohne Anwesenheit des dritten Gases und unter einem dem Gesammtdrucke der Gase gleichen Drucke geschieht. Dieser Fall tritt immer ein, wenn das dritte Gas identisch ist mit dem zweiten. Es gehört dann dieser Fall eigentlich unter den vorher behandelten der Diffusion von zwei Gasen, nur sind die Anfangsbedingungen andere.

Setzt man in der Gleichung (19) $q_3 = o$ und betrachtet demgemäss p_3 als constant, so verwandelt sie sich zunächst in

$$\frac{dp_1}{dx} = -[b_{12}p - (b_{12} - b_{13})p_3]q_1$$

und in Verbindung mit der zugehörigen Continuitätsgleichung in

(20) $$\frac{dp_1}{dt} = \frac{1}{b_{12}p - (b_{12} - b_{13})p_3} \frac{d^2p_1}{dx^2}.$$

Eine derartige Gleichung erhält man auch für das zweite Gas. Sie ergibt sich aus dieser, wenn man an Stelle der Indices 1 und 2 die Indices 2 und 1 setzt, und ist

(21) $$\frac{dp_2}{dt} = \frac{1}{b_{12}p - (b_{12} - b_{23})p_3} \frac{d^2p_2}{dx^2}.$$

Diese zwei Gleichungen besagen, dass jedes der beiden ersten Gase nach den Gesetzen eines einfachen Diffusionsvorganges sich bewegt, die Diffusionsgeschwindigkeit aber für jedes der beiden Gase in anderer Weise durch die Anwesenheit des dritten Gases beeinflusst wird. Die Diffusionsconstante, welche, wenn die beiden ersten Gase allein unter dem Drucke p diffundiren, den Werth

$$k = \frac{1}{b_{12}p}$$

hat, wird jetzt für das erste Gas

(22) $$k' = \frac{1}{b_{12}p - (b_{12} - b_{13})p_3}$$

und für das zweite Gas

(23) $$k = \frac{1}{b_{12}p - (b_{12} - b_{23})p_3}.$$

Es ist k' grösser als k'', wenn b_{13} kleiner ist als b_{23} und es wird dann auch das dritte Gas während der Diffusion auf jene Seite getrieben, auf welcher das erste Gas sich ursprünglich befand. Die Bedingung b_{13} ist kleiner als b_{23} heisst, dass der Diffusionscoëfficient des dritten Gases gegen das erste grösser sei, als gegen das zweite und da sich die Diffusionscoëfficienten nahezu nach den Wurzeln aus den Dichten stellen, so kann man kurz sagen, das dritte Gas wird auf die Seite des specifisch leichteren getrieben.

Aus der Formel für k' geht ferner hervor, dass k' grösser und kleiner sein kann als k, je nachdem b_{12} grösser oder kleiner als b_{13} ist. Es tritt also eine Vergrösserung der Diffusionsgeschwindigkeit für das erste Gas ein, wenn sein Diffusionscoëfficient gegen das dritte beigemengte Gas grösser ist, als gegen das zweite. Kurz, aber allerdings nur näherungsweise richtig kann man sagen, ein beigemengtes drittes Gas vergrössert oder verkleinert die Diffusionsconstante für jedes der zwei diffundirenden Gase, je nachdem sein specifisches Gewicht unter oder über dem des anderen der zwei Gase liegt.

Zur Prüfung dieser aus den Gleichungen (13) gezogenen Folgerungen sind von Herrn Wretschko[1] Versuche über die Diffusion von Gemengen aus Wasserstoff, Sauerstoff und Kohlensäure angestellt worden.

Die erste Reihe der Versuche (1 bis 5) betrifft solche Fälle, in welchen das dritte beigemengte Gas identisch ist mit einem der zwei diffundirenden. Die Versuche bestätigten das Ergebniss der Theorie, dass eine solche Beimengung den Diffusionscoëfficienten nicht ändere. Die aus diesen Versuchen berechneten Coëfficienten weichen von den aus den Versuchen von Herrn Prof. Loschmidt abgeleiteten nicht mehr ab, als diese auch unter sich abweichen, doch sind sie alle etwas kleiner, als die oben angegebenen Mittelwerthe. Auch für alle übrigen von Herrn Wretschko angestellten Versuche gilt dasselbe, dass die oben angegebenen Werthe im Vergleiche zu ihnen etwas zu gross erscheinen.

Die drei andern Reihen von Versuchen beziehen sich auf solche Fälle, in welchen das dritte Gas von den zwei andern verschieden ist. Zur Vergleichung der nach den Formeln für k' und k'' gerechneten Constanten mit denen aus den Beobachtungen abgeleiteten, ist nun zu bemerken, dass die Darstellung der Diffusion der Gase 1 und 2 in Gegenwart des dritten nach der Gleichung für eine einfache Diffusion zwischen zwei Gasen nur näherungsweise richtig ist, weil dabei $q_3 = o$ gesetzt worden ist. Diese Annahme, gleichbedeutend mit der Annahme $q_1 + q_2 = o$ ist nun, wie aus den beiden Gleichungen (17, 18) ersichtlich, um so mehr erlaubt, je weniger b_{13} und b_{23} von einander verschieden. Die Abweichung

[1] Sitzungsberichte LXII. 575.

zwischen den aus den Beobachtungen unter der Voraussetzung, dass dieselben den Gesetzen eines einfachen Diffusionsvorganges entsprechen, abgeleiteten und den nach den Formeln (22, 23) berechneten Werthen wird daher bei einem Gemenge von Wasserstoff, Sauerstoff und Kohlensäure am kleinsten sein, wenn Wasserstoff als drittes Gas den beiden andern beigemischt ist.

Andererseits lehrt die Formel (19), dass die Vernachlässigung von q_3 und der Veränderlichkeit von p_3 um so geringeren Einfluss auf das Resultat üben kann, je kleiner die Differenz $b_{12}—b_{13}$ wird und diese wird bei der angenommenen Combination der Gase am kleinsten, wenn Wasserstoff das als erstes Gas bezeichnete ist.

In einem solchen Falle wird die Abweichung zwischen dem für dieses Gas gerechneten k und dem beobachteten kleiner sein, als für das andere Gas.

Alle diese Bemerkungen erscheinen in der folgenden Tabelle bestätigt. Die Bedeutung der in den einzelnen Columnen stehenden Zahlen dürfte durch die Überschriften wohl genügend erklärt sein. Die Buchstaben *O* und *U* in der zweiten Columne bedeuten die obere und die untere Hälfte des Diffusionsrohrs.

Nummer des Versuches	Hälfte des Diffusionsrohres	Mengen der Gase 1 und 2	Menge des Gases 3	Temperatur in °C und Druck in Mm.	Dauer der Diffusion in Stunden	Vertheilung nach der Diffusion			Diffusionscoëfficienten berechnet	
						H	O	CO_2	nach d. beob. Daten	nach d. Formeln (22, 23)
1	O U	1/2 H 1/2 O	1/2 O	23·7 745·5	1/2	0·290 203			0·243	0·260
2	O U	1/3 H 1/3 O	2/3 H	20·6 754·3	1/2		0·137 199		248	
3	O U	1/2 O 1/2 CO_2	1/2 CO_2	23·4 745·5	3/4		378 121		049	051
4	O U	1/2 H 1/2 CO_2	1/2 H	22·8 747·2	1/3			0·158 341	192	200
5	O U	1/4 H 1/4 CO_2	3/4 H	24·6 747·0	1/3			082 174	195	
6	O U	1/2 H 1/2 CO_2	1/2 O	21·8 750·3	1/2	299 197	566 441	135 362	224 093	226 081
7	O U	1/2 H 1/2 CO_2	1/2 O	21·3 750·8	3/4	277 222	565 442	158 336	218 089	
8	O U	3/4 H 3/4 CO_2	1/4 O	20·4 747·7	1/3	508 245	289 212	203 543	207 142	217 116
9	O U	3/4 H 3/4 CO_2	1/4 O	20·6 754·0	2/3	431 314	303 205	266 481	202 128	
10	O U	1/2 H 1/2 O	1/2 CO_2	23·1 753·8	1/3	340 167	120 379	541 454	212 109	226 085
11	O U	1/2 H 1/2 O	1/2 CO_2	20·0 753·3	3/4	278 221	185 321	537 458	217 122	
12	O U	3/4 H 3/4 O	1/4 CO_2	24·0 750·7	1/3	496 257	216 532	288 211	225 157	242 128
13	O U	1/4 O 1/4 CO_2	3/4 H	23·9 753·0	1/3	753 745	189 064	058 191	120 101	128 116
14	O U	1/2 O 1/2 CO_2	1/2 H	24·8 752·5	1/2	501 494	373 129	126 377	082 078	085 081
15	O U	1/2 O 1/2 CO_2	1/2 H	24·6 750·2	1	502 497	325 179	173 324	082 079	
16	O U	3/4 O 3/4 CO_2	1/4 H	24·1 752·8	3/4	250 243	551 206	551 199	062 059	064 063
17	O U	3/4 O 3/4 CO_2	1/4 H	23·8 750·5	5/4	251 243	496 262	253 495	063 059	

Um jedem Missverständnisse über die Bedeutung des oben gebrauchten Ausdruckes, durch Beimengung eines leichteren dritten Gases zu zwei andern wird der Diffusionscoëfficient vergrössert, vorzubeugen, will ich noch besonders hervorheben, dass dies nur so zu verstehen ist, dass die beiden Gase für sich unter den nämlichen Druck gebracht, unter welchem das Gemenge aller drei Gase steht, langsamer diffundiren. Die Diffusion erfolgt hingegen ohne das beigemengte dritte Gas schneller, wenn die beiden diffundirenden Gase allein in dem Diffusionsrohr sich befinden, aber nur unter jenem Drucke, welcher nach Wegnahme des dritten Gases noch übrig bleibt. Für diesen Fall wird nämlich der Diffusionscoëfficient

$$k = \frac{1}{b_{12}(p-p_3)},$$

welcher Werth immer grösser ist als

$$k' = \frac{1}{b_{12}p-(b_{12}-b_{13})p_3}.$$

Zur Erläuterung diene folgendes Beispiel. An dem einen Ende eines Canals von einem Meter Länge und einem Quadratmeter Querschnitt werde eine Atmosphäre von Sauerstoff bei dem Drucke $\frac{p_0}{2}$ gehalten, an dem andern Ende unter demselben Drucke eine Atmosphäre von Stickstoff. Der Druck des Sauerstoffes am zweiten Ende ebenso der des Stickstoffes am ersten Ende des Canals sei constant $= o$. Den Diffusionscoëfficienten für Sauerstoff und Stickstoff nehmen wir $= 0·062$, wenn beide Gase unter dem Drucke p_0 stehen. In unserem Fall ist aber der Druck nur halb so gross, also der Diffusionscoëfficient doppelt so gross. Da aber die Differenz der Partialdrücke der beiden Gase von einem zum andern Ende nur $\frac{p_0}{2}$ ist, so bleibt die in der Stunde durch den Canal gehende Menge des einen oder des andern Gases 0·062 Kubikmeter.

Es werde nun beiden Gasen Wasserstoff beigemischt, so dass der Druck überall auf p_0 steigt. Da Luft und Sauerstoff sich bei der Diffusion nahe gleich verhalten, kann man dies auch für Stickstoff und Sauerstoff annehmen und die Gleichungen (20, 21,

22) gelten dann streng. Der Diffusionscoëfficient k' wird, nach (22) berechnet, $= 0\cdot110$ und da die Differenz der Partialdrücke wieder $\frac{p_0}{2}$, so ist die in der Stunde durch den Canal gehende Gasmenge 0·055 Kubikmeter.

Wird statt Wasserstoff Kohlensäure beigemischt, so wird $k' = 0\cdot056$ und jetzt gehen in der Stunde nur mehr 0·028 Kubikmeter durch den Canal.

V. Approximative Integration der Gleichungen für die Diffusion eines Gemenges von drei Gasen.

Die im vorhergehenden Abschnitte ausgeführten Rechnungen können nur dann als eine hinreichend genäherte Lösung der Aufgabe betrachtet werden, wenn das den zwei diffundirenden Gasen beigemischte dritte Gas gegen die beiden nur wenig verschiedene Diffusionscoëfficienten besitzt, oder wenn die Diffusionsconstante des dritten Gases gegen das erste nicht viel verschieden ist von der des zweiten gegen das erste. In den übrigen Fällen sind die gemachten Voraussetzungen zu weit von der Wirklichkeit entfernt, so dass die Rechnung mit der Beobachtung nicht stimmen kann. Aber immerhin haben auch für diese Fälle die abgeleiteten Formeln den Werth, dass sie alsogleich die Art der Veränderungen, welche die Beimengung des dritten Gases erzeugt, erkennen lassen.

Viele Versuche, streng giltige Relationen zwischen den Variablen der Gleichungen für die Diffusion eines Gemenges von drei Gasen zu gewinnen, blieben ohne Resultat. Es lassen sich jedoch diese Gleichungen annähernd integriren, so dass die erhaltenen Formeln nicht nur zur Berechnung der besprochenen Versuche genügend genau sind, sondern auch zur Berechnung aller mit einem Gemenge von drei Gasen in dem Diffusionsrohr ausführbaren Versuche angewendet werden können.

Eliminirt man aus den zwei ersten der Gleichungen (13) mit Hilfe der Relationen (15) und (16) p_3 und q_3, so nehmen sie folgende Gestalt an:

$$(24)\qquad \begin{aligned} \frac{dp_1}{dx} &= -b_{13}pq_1 + (b_{12}-b_{13})(p_1q_2-p_2q_1) \\ \frac{dp_2}{dx} &= -b_{23}pq_2 + (b_{12}-b_{23})(p_2q_1-p_1q_2). \end{aligned}$$

Es soll nun vorausgesetzt werden, dass sich p_1 und p_2, insofern sie von x abhängen, durch periodische Reihen ausdrücken lassen, und zwar durch Reihen von der Form

$$(25)\qquad \begin{aligned} p_1 &= A_0 + A_1 \,Cos\beta x + A_2 Cos 2\beta x + \\ p_2 &= B_0 + B_1 \,Cos\beta x + B_2 Cos 2\beta x + \end{aligned}$$

Darin bedeuten A_0, A_1, A_2.. ferner B_0, B_1, B_2. von x unabhängige Grössen, welche nur noch Functionen von t sein können.

Da sowohl für $x = o$ als auch $x = a$

$$\frac{dp_1}{dx} = \frac{dp_2}{dx} = 0$$

sein muss für jedes t, so ist

$$\beta = \frac{\pi}{a}$$

zu wählen.

Aus den Continuitätsgleichungen folgen

$$\begin{aligned} \frac{dq_1}{dx} &= -\frac{dA_0}{dt} - \frac{dA_1}{dt}\,Cos\,\frac{\pi x}{a} - \frac{dA_2}{dt}\,Cos\,\frac{2\pi x}{a} - \\ \frac{dq_2}{dx} &= -\frac{dB_0}{dt} - \frac{dB_1}{dt}\,Cos\,\frac{\pi x}{a} - \frac{dB_2}{dt}\,Cos\,\frac{2\pi x}{a} - \end{aligned}$$

somit

$$\begin{aligned} q_1 &= -\frac{dA_0}{dt}x - \frac{a}{\pi}\frac{dA_1}{dt}\,Sin\frac{\pi x}{a} - \frac{a}{2\pi}\,\frac{dA_2}{dt}\,Sin\frac{2\pi x}{a} - \\ q_2 &= -\frac{dB_0}{dt}x - \frac{a}{\pi}\frac{dB_1}{dt}\,Sin\,\frac{\pi x}{a} - \frac{a}{2\pi}\,\frac{dA_2}{dt}\,Sin\,\frac{2\pi x}{a} - \end{aligned}$$

Zu jedem dieser Ausdrücke hätte noch eine Integrationsconstante zu kommen; sie entfällt jedoch, weil für $x = o$ sowohl q_1 als q_2 verschwinden müssen. Diese zwei Grössen müssen aber auch noch für $x = a$ verschwinden, es muss also

$$\frac{dA_0}{dt} = 0,\ \frac{dB_0}{dt} = 0$$

sein. Es sind A_0 und B_0 reine Constante.

Von den Functionen A_1, B_1, A_2, B_2. soll angenommen werden, dass, wie bei der gewöhnlichen Diffusion zweier Gase die Factoren des dritten, vierten Gliedes der Reihe sehr klein werden gegen die ersten Glieder, sobald die Zeit t einen nicht zu kleinen Werth besitzt. Handelt es sich nur um die genäherte Berechnung der Glieder A_1, B_1, so kann man nach der Substitution der Werthe von p_1, p_2, q_1, q_2 die Gleichungen (24) zusammenziehen auf

$$-\frac{\pi^2}{a^2}A_1 = [b_{13}p-(b_{13}-b_{12})B_0]\frac{dA_1}{dt}+(b_{13}-b_{12})A_0\frac{dB_1}{dt}$$

$$-\frac{\pi^2}{a^2}B_1 = [b_{23}p-(b_{23}-b_{12})A_0]\frac{dB_1}{dt}+(b_{23}-b_{12})B_0\frac{dA_1}{dt}.$$

Der Kürze halber setze man

$$\begin{aligned} b_{13}p-(b_{13}-b_{12})B_0 &= \alpha \\ b_{23}p-(b_{23}-b_{12})A_0 &= \beta \\ (b_{13}-b_{12})A_0 &= \gamma \\ (b_{23}-b_{12})B_0 &= \delta \end{aligned} \tag{26}$$

und in den Gleichungen

$$\begin{aligned} -\frac{\pi^2}{a^2}A_1 &= \alpha\frac{dA_1}{dt}+\gamma\frac{dB_1}{dt} \\ -\frac{\pi^2}{a^2}B_1 &= \beta\frac{dB_1}{dt}+\delta\frac{dA_1}{dt}. \end{aligned} \tag{27}$$

substituire man

$$A_1 = Pe^{-\frac{\lambda\pi^2}{a^2}t},\quad B_1 = Qe^{-\frac{\lambda\pi^2}{a^2}t},$$

so folgt

$$\begin{aligned} P &= \lambda\alpha P+\lambda\gamma Q \\ Q &= \lambda\beta Q+\lambda\delta P \end{aligned}$$

oder

$$\begin{aligned} P(1-\alpha\lambda) &= \lambda\gamma Q \\ Q(1-\beta\lambda) &= \lambda\delta P. \end{aligned} \tag{28}$$

Eliminirt man P und Q aus diesen zwei Gleichungen, so folgt als Bestimmungsgleichung für λ

$$(1-\alpha\lambda)(1-\beta\lambda) = \gamma\delta\lambda^2$$

oder

$$(\alpha\beta-\gamma\delta)\lambda^2-(\alpha+\beta)\lambda+1 = o \tag{29}$$

welche Gleichung zwei Werthe für λ liefert, von denen der grössere mit λ', der kleinere mit λ'' bezeichnet werden möge. Diesen zwei Werthen von λ entsprechen auch zwei Paare der Constanten P und Q, sie sollen P', Q' und P'', Q'' sein, demnach hat man

$$A_1 = P' e^{-\frac{\pi^2\lambda'}{a^2}t} + P'' e^{-\frac{\pi^2\lambda''}{a^2}t}$$

$$B_1 = Q' e^{-\frac{\pi^2\lambda'}{a^2}t} + Q'' e^{-\frac{\pi^2\lambda''}{a^2}t}$$

und die Werthe von p_1 und p_2 werden

$$(30)\quad \begin{aligned} p_1 &= A_0 + \left(P' e^{-\frac{\pi^2\lambda'}{a^2}t} + P'' e^{-\frac{\pi^2\lambda''}{a^2}t}\right) Cos\,\frac{\pi x}{a} + . \\ p_2 &= B_0 + \left(Q' e^{-\frac{\pi^2\lambda'}{a^2}t} + Q'' e^{-\frac{\pi^2\lambda''}{a^2}t}\right) Cos\,\frac{\pi x}{a} + . \end{aligned}$$

Zur Bestimmung der Constanten A_0, P', P'', B_0, Q', Q'' führt die Bemerkung, dass für $t=o$ die Ausdrücke für p_1 und p_2 mit den entsprechenden Gliedern der periodischen Reihen, durch welche die anfängliche Vertheilung der beiden Gase dargestellt werden kann, übereinstimmen müssen.

Handelt es sich um die Fälle, in welchen zwei Gasen zu gleichen Theilen ein drittes beigemischt ist, so ist für $t=o$ der Druck p_1 des ersten Gases ein Bruchtheil des Gesammtdruckes p in der ersten Hälfte des Diffusionsrohrs etwa εp, in der zweiten Hälfte aber Null und der Druck p_2 des zweiten Gases ist Null in der ersten, εp in der zweiten Hälfte. Aus dem Vergleiche mit

$$p_1 = \varepsilon p\left(\frac{1}{2} + \frac{2}{\pi} Cos\,\frac{\pi x}{a} - \qquad\right)$$

$$p_2 = \varepsilon p\left(\frac{1}{2} - \frac{2}{\pi} Cos\,\frac{\pi x}{a} + \qquad\right)$$

mit den für $t=o$ aus den Formeln (30) resultirenden Werthen von p_1 und p_2 folgt

$$(31)\quad \begin{aligned} &A_0 = \frac{1}{2}\varepsilon p,\;\; B_0 = \frac{1}{2}\varepsilon p \\ &P' + P'' = \frac{2}{\pi}\varepsilon p,\;\; Q' + Q'' = -\frac{2}{\pi}\varepsilon p. \end{aligned}$$

Dazu kommen noch aus (28) die Bestimmungsgleichungen für Q' und Q'' nämlich:

$$Q' = \frac{1-\alpha\lambda'}{\gamma\lambda'} P', \quad Q'' = \frac{1-\alpha\lambda''}{\gamma\lambda''} \tag{32}$$

durch deren Anwendung man z. B. für P' die Formel

$$P' = \frac{2}{\pi} \varepsilon p \frac{\lambda'(1-\alpha\lambda''+\gamma\lambda'')}{\lambda'-\lambda''} \tag{33}$$

gewinnt. Der Factor von $\frac{2}{\pi} \varepsilon p$ in dieser Formel wird im Folgenden mit R' bezeichnet werden, so dass

$$P' = \frac{2}{\pi} \varepsilon p R' \tag{34}$$

gesetzt wird. Auch die Constanten P'', Q', Q'' werden als Producte von $\frac{2}{\pi} \varepsilon p$ und gewissen Zahlen erscheinen, welche im Folgenden mit R'' für P'', mit S' und S'' für Q' und Q'' bezeichnet werden.

Die Vergleichung zwischen Beobachtung und Theorie kann in der Weise geschehen, dass man aus den Werthen $b_{12}p$, $b_{13}p$, $b_{23}p$, welche aus den Versuchen über die Diffusion von zwei einfachen Gasen bekannt sind, die Wurzeln λ', λ'' und ebenso die Coëfficienten P', P'', Q', Q'' und mit Hilfe dieser die nach einer bestimmten Zeit aus der einen Hälfte des Diffusionsrohres in die andere übergetretenen Mengen des einen und des anderen Gases berechnet, oder was auf dasselbe hinauskommt, die Differenzen der Gasmengen in der einen und andern Hälfte des Rohres. Da die Summen von vorneherein gegeben sind, so sind dadurch auch die Antheile in den beiden Hälften bestimmt.

Für das Verhältniss der Differenz D_1 der vom ersten Gase in den zwei Rohrhälften enthaltenen Mengen zur Summe derselben erhält man auf dieselbe Art, wie die Formel (12) abgeleitet wurde, den Ausdruck

$$\frac{D_1}{S_1} = \frac{8}{\pi^2}\left(R' e^{-\frac{\pi^2\lambda'}{a^2}t} + R'' e^{-\frac{\pi^2\lambda''}{a^2}t}\right) \tag{35}$$

und für das Verhältniss zwischen der analogen Differenz D_2 und Summe S_2 des zweiten Gases den Ausdruck

$$(36)\qquad \frac{D_2}{S_2} = \frac{8}{\pi^2}\left(S' e^{-\frac{\pi^2\lambda'}{a^2}t} + S'' e^{-\frac{\pi^2\lambda''}{a^2}t}\right).$$

Es folgt nun zunächst eine Zusammenstellung der nach den Formeln (29, 31, 32, 33) berechneten Werthe von λ', λ'', R', R'', S', S'' für die verschiedenen von Herrn Wretschko ausgeführten Versuche.

In der zweiten Reihe, die Versuche 6, 7, 8, 9 umfassend, betrachte ich H als erstes, CO_2 als zweites Gas, das beiden beigemengte dritte ist O. Es ist dann

$$b_{12}p = 5{\cdot}000,\ b_{13}p = 3{\cdot}846,\ b_{23}p = 19{\cdot}608$$

für die Versuche 6 und 7 ist $\varepsilon = \frac{1}{2}$ und man findet

$$\begin{array}{llll} \lambda' = & 0{\cdot}237 & \lambda'' = & 0{\cdot}063 \\ R' = & 0{\cdot}983 & R'' = & 0{\cdot}017 \\ S' = & -0{\cdot}306 & S'' = & -0{\cdot}694 \end{array}$$

für die Versuche 8 und 9 ist $\varepsilon = \frac{3}{4}$ und man findet

$$\begin{array}{llll} \lambda' = & 0{\cdot}221 & \lambda'' = & 0{\cdot}072 \\ R' = & 0{\cdot}980 & R'' = & 0{\cdot}020 \\ S' = & -0{\cdot}559 & S'' = & -0{\cdot}441. \end{array}$$

In der dritten Reihe, die Versuche 10, 11, 12 umfassend, betrachte ich H als erstes, O als zweites Gas, das beiden beigemengte dritte ist CO_2. Es ist dann

$$b_{12}p = 3{\cdot}846,\ b_{13}p = 5{\cdot}000,\ b_{23}p = 19{\cdot}608$$

für die Versuche 10 und 11 ist $\varepsilon = \frac{1}{2}$ und man findet

$$\begin{array}{llll} \lambda' = & 0{\cdot}217 & \lambda'' = & -0{\cdot}063 \\ R' = & 1{\cdot}017 & R'' = & -0{\cdot}017 \\ S' = & -0{\cdot}363 & S'' = & -0{\cdot}637 \end{array}$$

für den Versuch 12 ist $\varepsilon = \frac{3}{4}$ und man findet

$$\begin{array}{llll} \lambda = & 0{\cdot}233 & \lambda = & 0{\cdot}071 \\ R' = & 1{\cdot}017 & R'' = & -0{\cdot}017 \\ S' = & -0{\cdot}639 & S'' = & -0{\cdot}361 \end{array}$$

In der vierten, die Versuche 13, 14, 15, 16, 17 umfassenden Reihe ist das dritte beigemengte Gas H und ich nehme O als erstes, CO_2 als zweites. Dann ist

$$b_{12}p = 19{\cdot}608, \quad b_{13}p = 3{\cdot}846, \quad b_{23}p = 5{\cdot}000$$

für den Versuch 13 ist $\varepsilon = \frac{1}{4}$, man findet

$$\begin{array}{ll} \lambda' = 0{\cdot}229 & \lambda'' = 0{\cdot}121 \\ R' = 0{\cdot}126 & R'' = 0{\cdot}874 \\ S' = 0{\cdot}093 & S'' = -1{\cdot}093 \end{array}$$

für die Versuche 14 und 15 ist $\varepsilon = \frac{1}{2}$, man findet

$$\begin{array}{ll} \lambda' = 0{\cdot}227 & \lambda'' = 0{\cdot}083 \\ R' = 0{\cdot}041 & R'' = 0{\cdot}959 \\ S' = 0{\cdot}035 & S'' = -1{\cdot}035 \end{array}$$

für die Versuche 16 und 17 ist $\varepsilon = \frac{3}{4}$ und es ergibt sich

$$\begin{array}{ll} \lambda' = 0{\cdot}226 & \lambda'' = 0{\cdot}063 \\ R' = 0{\cdot}013 & R'' = 0{\cdot}987 \\ S' = 0{\cdot}012 & S'' = -1{\cdot}012. \end{array}$$

Aus den aufgeführten Werthen der Grössen λ, R, S ergibt sich, dass für die zweite und dritte Versuchsreihe, für welche H als erstes Gas genommen wurde, der Coëfficient R'' immer viel kleiner ist als R' Dies bedeutet, dass die Bewegung des Wasserstoffgases nahezu wie bei einem einfachen Diffusionsvorgange zwischen zwei Gasen vor sich geht und zwar mit einer der Diffusionsconstante λ' entsprechenden Geschwindigkeit. Für die vierte Versuchsreihe sind R'' und S'' gross gegen R' und S'; in diesen Fällen diffundiren die beiden Gase nahezu mit gleichen, aber der Diffusionsconstante λ'' entsprechenden Geschwindigkeiten.

Ein Blick auf die oben mitgetheilte Tabelle lässt die darin enthaltene Übereinstimmung mit dem so eben Gesagten erkennen. Die dort für H angeführten Diffusionsconstanten in der zweiten und dritten Reihe fallen mit den entsprechenden Werthen von λ', die in der vierten Reihe berechneten Diffusionsconstanten für O und CO_2 fallen mit den entsprechenden Werthen von λ'' sehr nahe zusammen.

Zur Berechnung von $\frac{D_1}{S_1}$ und $\frac{D_2}{S_2}$ nach den Formeln (35) und (36) ist noch zu bemerken, dass die Wurzeln der Gleichung (29) λ' und die Bedeutung von Diffusionscoëfficienten haben und in der nämlichen Weise wie diese von Druck und Temperatur abhängig sind. Sie müssen daher, wenn sie zur Berechnung eines bestimmten Versuches verwendet werden, auf jenen Druck und jene Temperatur corrigirt werden, welche für diesen Versuch gelten. Hingegen sind die Coëfficienten R', R'', S', S'' reine Zahlen, von Druck und Temperatur unabhängig.

Die folgende Tabelle enthält nach den Nummern des Versuches in drei Columnen die Vertheilung der Gase in der oberen und unteren Hälfte des Diffusionsrohrs, wie selbe vor der Diffusion hergestellt war, dann die Temperatur und den Barometerstand, wie sie bei jedem Versuche beobachtet wurden. In den mit λ' und λ'' überschriebenen Columnen sind die auf die Temperatur und den Druck jedes Versuches corrigirten Werthe der im vorhergehenden mitgetheilten, mit denselben Buchstaben bezeichneten Grössen. Die Vertheilung der Gase nach der Diffusion ist in der zehnten, dreizehnten und sechzehnten Columne enthalten, neben jeder dieser Columnen sind in der ersten Reihe die Differenzen der beobachteten Antheile jedes Gases im oberen und unteren Rohr und unter der Rubrik „berechnet" die nach den Formeln (35, 36) bestimmten Werthe dieser Differenzen enthalten. Bei Berechnung dieser Differenzen ist vorausgesetzt, dass die Gase in den durch die zweite, dritte und vierte Columne angegebenen Verhältnissen gemischt ins Diffusionsrohr eingebracht waren.

Nummer der Versuches	Hälfte des Diffusionsrohrs	Vertheilung der Gase vor der Diffusion			Temperatur in °C und Druck in Mm.	λ′	λ″	Dauer der Diffusion in Stunden	Nach der Diffusion								
		H	O	CO_2					Vertheilung des H	Differenz beob.	Differenz ber.	Vertheilung des O	Differenz beob.	Differenz ber.	Vertheilung des CO_2	Differenz beob.	Differenz ber.
6	O	½	½	—	21·8	0·280	0·074	½	0·299	0·102	0·099	0·566	0·125	0·125	0·135	0·227	0·220
	U	—	½	½	750·3				197			441			362		
7	O	½	½	—	21·3	279	074	¾	277	055	050	565	123	122	158	178	172
	U	—	½	½	750·8				222			442			336		
8	O	¾	¼	—	20·4	259	084	⅓	508	263	252	289	077	087	203	340	339
	U	—	¼	¾	747·7				245			212			543		
9	O	¾	¼	—	20·6	257	084	⅔	431	117	105	303	098	102	266	215	207
	U	—	¼	¾	754·0				314			205			481		
10	O	½	—	½	23·1	257	075	⅓	340	173	164	120	259	260	541	087	096
	U	—	½	½	753·8				167			379			454		
11	O	½	—	½	20·0	252	073	¾	278	057	054	185	136*	167	537	079*	113
	U	—	½	½	753·3				221			321			458		
12	O	¾	—	¼	24·0	279	085	⅓	496	239	228	216	316	311	288	077	083
	U	—	¾	¼	750·7				257			532			211		
13	O	¾	¼	—	23·9	274	144	⅓	753	008	010	189	125	117	058	133	127
	U	¾	—	¼	753·0				745			064			191		
14	O	½	½	—	24·8	273	100	½	501	007	010	373	244	236	126	251	246
	U	½	—	½	752·5				494			129			377		
15	O	½	½	—	24·6	274	100	1	502	005	007	325	146	140	173	151	147
	U	½	—	½	750·2				497			179			324		
16	O	¼	¾	—	24·1	271	076	¾	250	007	007	551	345	334	199	352	341
	U	¼	—	¾	752·8				243			206			551		
17	O	¼	¾	—	23·8	271	076	5/4	251	008	005	496	234	225	253	242	230
	U	¼	—	¾	750·5				243			262			495		

Die Abweichungen zwischen den beobachteten und berechneten Differenzen sind nur bei dem Versuche Nr. 11 bedeutend. In allen übrigen Fällen betragen sie im Durchschnitte 0·006. Sie sind jedoch nicht bald positiv, bald negativ, sondern befolgen eine bestimmte Ordnung. Die Differenzen sind nämlich für die als Gas 1 und Gas 2 bezeichneten Gase direct berechnet, und die Differenz für das Gas 3 ergibt sich dann aus den zwei andern. Die für die Gase 1 und 2 berechneten Differenzen sind immer kleiner als die für dieselben Gase beobachteten, so bei den Versuchen 6, 7, 8, 9 für H und CO_2, bei den Versuchen 10, 11, 12 für H und O und bei den fünf letzten für O und CO_2. Die Ursache davon könnte darin liegen, dass das eingeschlagene Verfahren bei der Integration der Differentialgleichungen nicht die nöthige Annäherung liefert. Es kann aber die Ursache davon auch darin liegen, dass die bei der Berechnung zu Grunde gelegten Werthe der Diffusionscoëfficienten für die Combinationen $H—O$, $H—CO_2$, $O—CO_2$ etwas zu gross sind. Es ist schon oben bemerkt worden, dass die von Herrn Wretschko für diese Combinationen gefundenen Coëfficienten durchwegs kleiner sind, als die unserer Rechnung zu Grunde gelegten. Um den Einfluss einer Herabsetzung dieser Coëfficienten auf die Grösse der Differenzen kennen zu lernen, habe ich statt der Zahlen 0·260, 0·200, 0·051 probeweise die Werthe 0·250, 0·192, 0·049 zur Berechnung verwendet. Es ergibt sich, dass die Differenzen statt wie früher zu klein, nun im Mittel um ebenso viel zu gross werden.

Es ist nun noch nothwendig, auf die Fehler der Versuche selbst einzugehen. Diese stammen aus der nicht richtig getroffenen Mischung der Gase und aus den nicht richtig gemachten Analysen. Die Versuche gestatten nicht, die Grössen der aus jeder dieser Quellen entspringenden Fehler zu bestimmen. Sie sind nicht zahlreich genug und dann sind die Analysen des Gemenges nur auf zwei Gase geführt, als Antheile des dritten sind die Ergänzungen der Summe der für die zwei anderen Gase gefundenen Zahlen zur Einheit genommen. Man darf jedoch annehmen, dass die Fehler der Analysen grösser sind, als bei jenen Versuchen, bei welchen nur Gemenge von zwei Gasen zu prüfen waren. Es haben aber z. B. die Analysen der Gemenge aus Kohlensäure und Wasserstoff Fehler, welche im Durchschnitt 0·004 betragen, im

Extrem selbst bis 0·009 steigen [1] und zwar liegen die Fehler alle nach einer Richtung, so dass sie die Diffusionscoëfficienten vergrössern.

Auch die vorliegenden Versuche laboriren an constanten Fehlern. Nimmt man z. B. die Summen der in der oberen und unteren Hälfte des Diffusionsrohrs enthaltenen Mengen von Sauerstoff, so sind sie bis auf einen Fall (Nr. 10) immer grösser als die angenommenen Mischungszahlen und zwar im Durchschnitte um mehr als 0·005. Andererseits sind die Summen für Kohlensäure wieder kleiner und zwar durchschnittlich um 0·003.

Nach diesen Erwägungen können die Abweichungen zwischen Beobachtung und Rechnung nicht als der Art bezeichnet werden, dass man nicht zu dem Ausspruche berechtigt wäre: die Übereinstimmung der in dieser Abhandlung entwickelten Theorie der Diffusion von Gasgemengen mit der Erfahrung ist eine hinreichende, und speciell gewährt auch das eingeschlagene Näherungsverfahren bei der Integration der Gleichungen eine genügende Genauigkeit. Die grosse Abweichung beim Versuche 11 kann wohl nicht als Beweis dagegen gebraucht werden. Die Ursache derselben muss ich dem Versuche zuschreiben. Denn bei dem mit demselben Gemenge gemachten Versuche Nr. 10 stimmt die Beobachtung mit der Rechnung und ist auch für den Versuch Nr. 11 die Abweichung zwischen Beobachtung und Rechnung für das Wasserstoffgas gering, nur für die beiden andern Gase bedeutend. Dies lässt sich so erklären, dass die auf Wasserstoff gemachte Analyse richtig, die zweite auf Kohlensäure gemachte aber fehlerhaft ist, wodurch natürlich auch die Angaben für Sauerstoff den gleich grossen, aber entgegengesetzten Fehler erhalten. In der Art ist dann auch die Abweichung zwischen Beobachtung und Rechnung für diese zwei Gase nahe gleich gross und entgegengesetzt.

---

[1] Sitzungsberichte LXI. 375.

VI. Über die Diffusion eines Gemenges von zwei Gasen in ein einfaches drittes Gas.

Eine andere Reihe von Versuchen, welche auch nach den im vorhergehenden befolgten Näherungsverfahren berechnet werden können, hat Herrr Benigar[1] ausgeführt. Sieben von diesen beziehen sich auf die Diffusion eines Gemenges von Wasserstoff und Sauerstoff gegen Kohlensäure und zwei auf ein Gemenge von Sauerstoff und Kohlensäure gegen Wasserstoff. Die vorhin abgeleiteten Gleichungen gelten alle auch für diese Versuche, bis auf die Formeln für die Constanten. Nimmt man die zwei ursprünglich in der einen Hälfte des Diffusionsrohrs befindlichen Gase als erstes und zweites Gas, so hat man für $t = o$ von $x = o$ bis $x = \frac{a}{2}$ den Druck p_1 = einem Bruchtheil von p, etwa εp, hingegen $p_1 = o$ von $x = \frac{a}{2}$ bis $x = a$. Der Druck p_2 ist ebenfalls Null in dem letzteren Intervall, hingegen in dem ersteren $= (1-\varepsilon)p$. Diesen Bedingungen entsprechen die Reihenentwicklungen

$$p_1 = \varepsilon p \left[\frac{1}{2} + \frac{2}{\pi} Cos \frac{\pi x}{a} - \ldots \right]$$

$$p_2 = (1-\varepsilon) p \left[\frac{1}{2} + \frac{2}{\pi} Cos \frac{\pi x}{a} - \ldots \right]$$

und es müssen demnach

$$A_0 = \frac{1}{2}\varepsilon p, \quad B_0 = \frac{1}{2}(1-\varepsilon) p$$

$$P' + P'' = \frac{2}{\pi}\varepsilon p, \quad Q' + Q'' = \frac{2}{\pi}(1-\varepsilon) p$$

gesetzt werden. Die zur Berechnung von P' dienende Formel nimmt jetzt folgende Gestalt an

$$P' = \frac{2}{\pi}\varepsilon p \frac{\lambda'}{\lambda' - \lambda''}\left[1 - \alpha\lambda'' - \frac{1-\varepsilon}{\varepsilon}\gamma\lambda''\right]$$

[1] Sitzungsberichte LXII.

Es möge wieder der Factor von $\frac{2}{\pi}\varepsilon p$ in diesem Ausdrucke mit R', der analoge Factor in P'' mit R'' bezeichnet werden. Hingegen sollen S' und S'' die Factoren von $\frac{2}{\pi}(1-\varepsilon)p$ in den Ausdrücken für Q' und Q'' bedeuten.

Für die ersten sieben Versuche soll H als erstes, O als zweites Gas genommen werden, CO_2 ist das dritte. Es ist dann

$$b_{12}p = 3\cdot846,\ b_{13}p = 5\cdot000,\ b_{23}p = 19\cdot608.$$

Für den ersten Versuch ist $\varepsilon = \frac{3}{4}$, man findet

$\lambda' =$	$0\cdot210$	$\lambda =$	$0\cdot072$
$R' =$	$0\cdot973$	$R'' =$	$0\cdot027$
$S' =$	$-0\cdot644$	$S'' =$	$1\cdot644.$

Für den zweiten und dritten Versuch ist $\varepsilon = \frac{2}{3}$, man findet

$\lambda' =$	$0\cdot212$	$\lambda'' =$	$0\cdot069$
$R' =$	$0\cdot969$	$R'' =$	$0\cdot031$
$S' =$	$-0\cdot528$	$S'' =$	$1\cdot528.$

Für die Versuche 4 und 5 ist $\varepsilon = \frac{1}{2}$ und man erhält

$\lambda' =$	$0\cdot217$	$\lambda'' =$	$0\cdot063$
$R' =$	$0\cdot965$	$R'' =$	$0\cdot035$
$S' =$	$-0\cdot341$	$S'' =$	$1\cdot341.$

Für die Versuche 6 und 7 ist $\varepsilon = \frac{1}{4}$, man findet

$\lambda' =$	$0\cdot222$	$\lambda'' =$	$0\cdot056$
$R'' =$	$0\cdot962$	$R'' =$	$0\cdot038$
$S' =$	$-0\cdot144$	$S'' =$	$1\cdot144.$

Die Versuche 8 und 9 betreffen die Diffusion eines Gemenges von O und CO_2 gegen H. Wird O als erstes, CO_2 als zweites, also H als drittes Gas genommen, so ist

$$b_{12}p = 19\cdot608,\ b_{13}p = 3\cdot846,\ b_{23}p = 5\cdot000.$$

Für beide Versuche ist $\varepsilon = \frac{1}{2}$ und mit diesen Werthen findet man

$$\lambda' = 0{\cdot}227 \quad \lambda'' = 0{\cdot}083$$
$$R' = 1{\cdot}009 \quad R'' = -0{\cdot}009$$
$$S' = 0{\cdot}866 \quad S'' = 0{\cdot}134.$$

Die folgende Tabelle, ganz so eingerichtet wie die vorhergehende, enthält die Resultate der von Herrn Benigar angestellten Versuche und neben den beobachteten Differenzen die berechneten. Auch für diese Reihe von Versuchen ist die Übereinstimmung zwischen Beobachtung und Rechnung so gross, dass sie als eine Bestätigung der Theorie angesehen werden kann.

Nummer des Versuches	Hälfte des Diffusionsrohrs	Vertheilung der Gase vor der Diffusion			Temperatur in °C und Druck in Mm.	λ'	λ"	Dauer der Diffusion in Stunden	Nach der Diffusion								
									Vertheilung des H	Differenz		Vertheilung des O	Differenz		Vertheilung des CO_2	Differenz	
		H	O	CO_2						beob.	ber.		beob.	ber.		beob.	ber.
1	O U	3/4 —	1/4 —	— 1	18·5 744·8	0·244	0·084	3/4	0·426 319	0·107	0·096	0·200 050	0·150	0·154	0·374 631	0·257	0·250
2	O U	2/3 —	1/3 —	— 1	18·3 749·6	244	080	3/4	379 284	095	087	262 066	196	201	359 650	291	288
3	O U	2/3 —	1/3 —	— 1	22·0 754·0	250	081	1	357 308	049	046	251 083	168	167	392 609	217	213
4	O U	1/2 —	1/2 —	— 1	22·8 746·5	260	075	2/3	288 209	079	073	402 099	303	300	310 692	382	373
5	O U	1/2 —	1/2 —	— 1	22·2 745·8	259	075	3/4	280 216	064	060	396 107	289	287	324 677	353	347
6	O U	1/4 —	3/4 —	— 1	18·3 751·4	255	065	1/2	153 094	059	057	618 135	483	474	229 771	542	531
7	O U	1/4 —	3/4 —	— 1	20·0 753·0	258	065	3/4	142 107	035	031	583 171	412	407	275 722	447	438
8	O U	1 —	— 1/2	— 1/2	16·0 755·2	256	094	1/2	611 392	219	232	198 301	103	106	191 307	116	126
9	O U	1 —	— 1/2	— 1/2	15·5 758·9	254	093	2/3	573 430	143	158	218 285	067	069	209 285	076	089

VII. Über den Einfluss der Feuchtigkeit auf die Diffusion.

Über den Einfluss der Feuchtigkeit auf die Geschwindigkeit der Diffusion wurden von Herrn Prof. Loschmidt drei Versuche angestellt über die Diffusion von Kohlensäure gegen Luft, in welchen beide Gase in ganz feuchtem Zustande zur Anwendung kamen. Das Resultat dieser Versuche war, dass die Feuchtigkeit keinen bestimmbaren Einfluss auf die Grösse der Diffusionscoëfficienten ausübe.

Andererseits weist aber die im vorhergehenden entwickelte Theorie der Diffusion dreier Gase darauf hin, dass durch die Anwesenheit des Wasserdampfes als eines gegen Luft und gegen Kohlensäure leichteren Gases der Diffusionscoëfficient eine Vergrösserung erfahren müsse, und zwar lässt sich diese wenigstens angenähert auf theoretischem Wege bestimmen.

Dazu ist vor allem die Kenntniss der Diffusionscoëfficienten des Wasserdampfes gegen Luft und Kohlensäure nothwendig. Versuche, aus denen sich diese ableiten liessen, sind keine gemacht. Die einzigen von Jungk[1] über die Diffusion des Wasserdampfes durch trockene atmosphärische Luft gemachten Versuche lassen eine Berechnung nicht zu. Man kann aber beiläufige Werthe der gesuchten Coëfficienten auf folgende Art gewinnen. Es ist der Diffusionscoëfficient zweier Gase der Quadratwurzel aus dem Producte der Dichten dieser Gase verkehrt proportional und zwar der Art, dass man die Dichten durch die Atomzahlen ausdrückend, also für Wasserstoff, Sauerstoff, Kohlensäure durch die Zahlen 1, 16, 22, in den reciproken Werthen der Wurzeln aus den Producten je zweier dieser Zahlen hinreichend genäherte Werthe der Diffusionscoëfficienten für die drei Combinationen dieser Gase erhält. Da die Versuche keinen sicheren Unterschied zwischen der Diffusion von Sauerstoff gegen Kohlensäure und jener von Luft gegen letzteres Gas ergeben haben, so kann auch in den folgenden Betrachtungen Sauerstoff als Vertreter der Luft genommen werden.

---

[1] Pogg. Ann. CXXX. 1.

Die Dichte des Wasserdampfes ist nach dem adoptirten Masse durch die Zahl 9 bestimmt. Es kann daher der Diffusionscoëfficient für

$$\text{Wasserdampf — Wasserstoff} = \frac{1}{\sqrt{9 \times 1}} = 0 \cdot 333$$

$$\text{Wasserdampf — Sauerstoff} = \frac{1}{\sqrt{9 \times 16}} = 0 \cdot 083$$

$$\text{Wasserdampf — Kohlensäure} = \frac{1}{\sqrt{9 \times 22}} = 0 \cdot 071$$

gesetzt werden und die reciproken Werthe dieser Coëfficienten sind

$$3 \cdot 000 \qquad 12 \cdot 000 \qquad 14 \cdot 071.$$

Die erwähnten Versuche wurden bei einer Temperatur von 24·7 °C. im Mittel angestellt und kann bei dieser der Partialdruck des gesättigten Wasserdampfes = 0·03 des Barometerstandes genommen werden. Die relativ kleine Menge des beigemischten Wasserdampfes gestattet die Diffusion der feuchten Gase als nach den durch die Gleichungen (20) und (21) bestimmten Gesetzen vor sich gehend zu betrachten. Die Berechnung der Diffusionscoëfficienten der feuchten Gase hat also nach den Formeln (22) und (23) zu geschehen, in denen der Wasserdampf als drittes Gas mit dem Partialdrucke $p_3 = 0{\cdot}03 p$ und den soeben aufgeführten Zahlen für $b_{13}p$, $b_{23}p$ einzusetzen ist.

Man erhält so für die Diffusion feuchten Sauerstoffes gegen feuchte Kohlensäure auf die Temperatur 0° und den Druck von 760 Mm. bezogen die Diffusionscoëfficienten

$$\text{für Sauerstoff } k' = 0 \cdot 0516$$
$$\text{für Kohlensäure } k'' = 0 \cdot 0514$$

während der Coëfficient für die trockenen Gase $k = 0{\cdot}051$ genommen wurde. Die Abweichung zwischen k und k'' bleibt unter den Grenzen der möglichen Versuchsfehler und konnte daher in den wenigen Versuchen nicht erkannt werden.

Grösser ist der Einfluss der Feuchtigkeit auf die Diffusion des Wasserstoffes gegen Kohlensäure und des Wasserstoffes gegen Sauerstoff. Man erhält unter denselben Voraussetzungen wie oben, für die erstere Combination

für Wasserstoff $k' = 0\cdot202$
für Kohlensäure $k'' = 0\cdot190$
gegen $k = 0\cdot200$ für die trockenen Gase.

Für die Combination Wasserstoff — Sauerstoff erhält man
für Wasserstoff $k' = 0\cdot262$
für Sauerstoff $k'' = 0\cdot244$
gegen $k = 0\cdot260$ für die trockenen Gase.

Es ist vielleicht nicht ohne Interesse, aus den angenommenen Diffusionscoëfficienten für Wasserdampf-Sauerstoff einige Zahlen abzuleiten, welche sich aus den oben abgeleiteten Formeln mit Leichtigkeit ergeben und geeignet sind, eine Vorstellung von der Geschwindigkeit, mit welcher sich der Wasserdampf in der Luft verbreitet, zu geben.

Die Formel (11)

$$p_1 = p\left[\frac{1}{2} + \frac{2}{\pi} e^{-\frac{\pi^2 kt}{a^2}} Cos\frac{\pi x}{a} - \ldots \right]$$

gibt den Druck eines Gases in den verschiedenen Theilen des Diffusionsrohrs nicht nur, wenn dieses Gas zu Beginn des Versuches allein in der einen Hälfte des Rohrs sich befindet, sondern auch dann, wenn es in dieser Hälfte mit dem zweiten Gase gleichartig gemischt ist. Nur ist in diesem Falle unter p der Partialdruck dieses Gases, unter welchem es zu Beginn des Versuches in der einen Hälfte des Rohrs steht, zu verstehen. Diese Formel kann also benützt werden zur Berechnung des Dampfdruckes in den verschiedenen Theilen eines Rohrs, von dem zu Beginn die eine Hälfte mit feuchter, die andere Hälfte mit trockener Luft gefüllt war. Setzt man die Länge des Rohres = 1 Meter, so wird z. B. der zur Zeit t am oberen Ende des Rohrs, also für $x = a = 1$ stattfindende Dampfdruck p_1 im Verhältniss zu dem ursprünglichen Sättigungsdrucke p gegeben sein durch

$$y = \frac{p_1}{p} = \frac{1}{2} - \frac{2}{\pi} e^{-0\cdot083\pi^2 t} +$$

wenn die Temperatur der Luft $= 0°$ angenommen wird. Man findet für

$t =$	$\frac{1}{2}$	1	$\frac{3}{2}$	2
$y =$	0·08	0·22	0·31	0·38

die Zeit t in Stunden ausgedrückt.

Während der Wasserdampf aus der feuchten in die ursprünglich trockene Hälfte der Röhre übergeht, tritt eine äquivalente Menge Luft aus der trockenen in die feuchte Röhre, so dass die Summe aus dem Drucke der Luft und dem Drucke des Dampfes überall gleich bleibt. Ich hebe dies hier hervor, weil das analoge Verhalten des Dampfes und der Luft in der freien Atmosphäre nicht immer richtig erfasst wurde. Die Ansicht z. B., dass der beobachtete Barometerstand durch Abzug des Dampfdruckes am Beobachtungsorte zu corrigiren sei, ist aus der falschen Anwendung des Dalton'schen Satzes, welcher, wie früher gezeigt worden, wohl für das bestehende Gleichgewicht gilt, nicht aber für das sich erst bildende, hervorgegangen. Ein so corrigirter Luftdruck hat eine rein locale Bedeutung im engsten Sinne, er kann innerhalb kleiner Distanzen beträchtlich variiren.

VIII. Über die Diffusion der Gase durch poröse Wände.

Die von Graham entdeckten Erscheinungen der Diffusion der Gase durch poröse Diaphragmen sind viel häufiger Gegenstand der experimentellen Untersuchung gewesen, als die der freien Mengung. Auch wurden schon in den „gasometrischen Methoden“ von Bunsen Gleichungen aufgestellt, welche die Bewegung von Gasen durch poröse Diaphragmen zu berechnen gestatten. Bunsen hat auch einige aus diesen Gleichungen gezogene Folgerungen durch Versuche bestätigt.

Die Theorie der Bewegung von Gasen durch poröse Körper lässt sich aber als ein specieller Fall der in dieser Abhandlung entwickelten allgemeinen Theorie der Bewegung von Gasgemengen behandeln. Die oben entwickelten Gleichungen können auf den vorliegenden Fall unmittelbar angewendet werden, man hat nur die poröse Substanz an die Stelle eines Gases treten zu lassen und diesem die Eigenschaft beizulegen, dass seine Theilchen unbeweglich sind. Die Ausführung dieses Gedankens bildet den Inhalt dieses letzten Abschnittes.

Der einfachste von den zu untersuchenden Fällen ist der, in welchem nur ein einzelnes einfaches Gas durch einen porösen Körper sich bewegt. Bunsen geht bei der Betrachtung dieses

Falles von der Annahme aus, dass die in der Zeiteinheit durch ein Diaphragma durchgepresste Gasmenge dem Unterschiede des Gasdruckes vor und hinter dem Diaphragma proportional ist. Die Zulässigkeit dieser Annahme hat er auch durch Versuche bewiesen.

Dieser Satz folgt nun auch aus den Gleichungen für die Bewegung zweier Gase durch einander. Setzt man in

$$\frac{dp_1}{dx} + A_{12}\rho_1\rho_2(u_1 - u_2) = 0$$

die Geschwindigkeit $u_2 = o$, d. h. betrachtet man das zweite Gas als unbeweglich, so bleibt für die Bewegung des ersten die Gleichung

(37) $$\frac{dp_1}{dx} + A_{12}\rho_2\rho_1 u_1 = 0.$$

Da $\rho_1 u_1$ die in der Zeiteinheit durch die Einheit des Querschnittes tretende Gasmenge bedeutet und da $\frac{dp_1}{dx}$ der Differenz der Drücke vor und hinter dem Diaphragma proportional gesetzt werden kann, so ist diese Gleichung im Wesen dieselbe wie die von Bunsen angewandte. Um diese Gleichung auf die gebräuchliche Form zu bringen, soll wieder für die ausströmende Gasmenge $\rho_1 u_1$ als Mass das Volumen angewendet werden, welches dieselbe unter dem Normaldrucke p_0 bei der Temperatur des Versuches einnehmen würde. Bezeichnet man mit v_1 dieses Volumen und mit s_1 die Dichte des Gases unter dem Normaldrucke und bei der Versuchstemperatur, so ist

$$\rho_1 u_1 = s_1 v_1$$

und man hat

$$\frac{dp_1}{dx} + A_{12}\rho_2 s_1 v_1 = 0.$$

Der Druck des Gases vor dem Diaphragma sei P_1, hinter demselben P_1' die Dicke des Diaphragma's heisse Δ, so kann man

$$\frac{dp_1}{dx} = -\alpha\,\frac{P_1 - P_1'}{\Delta}$$

setzen, unter α eine von der Natur des Diaphragmas abhängige Zahl verstanden. Demnach geht die vorhergehende Gleichung in folgende über

$$v_1 = \frac{\alpha}{A_{12}\rho_2 s_1} \frac{P_1 - P_1'}{\Delta}.$$

Der Factor von $P_1 - P_1$ in dieser Formel wird gewöhnlich der Diffusionscoëfficient des Gases gegen das angewendete Diaphragma genannt. Ich will jedoch, damit die Grösse Diffusionscoëfficient auch in dem jetzigen Falle von derselben Dimension sei, wie ein Diffusionscoëfficient zweier Gase gegen einander, den Factor

$$\frac{\alpha p_0}{A_{12}\rho_2 s_1} = k_1 \tag{38}$$

den Diffusionscoëfficienten des Gases gegen das Diaphragma nennen. Die vorhergehende Gleichung nimmt dann folgende Gestalt an

$$v_1 = \frac{k_1}{p_0} \cdot \frac{P_1 - P_1'}{\Delta}. \tag{39}$$

Die Gleichung (38) lässt erkennen, in welcher Weise der Diffusionscoëfficient von der Beschaffenheit und Temperatur des Gases abhängig ist. Wie nämlich für die auf zwei Gase sich beziehende Constante A_{12} als das einfachste Gesetz erschlossen wurde, dass sie der Quadratwurzel aus dem Producte der Dichten der beiden Gase proportional ist, so bietet sich auch jetzt das einfache Gesetz dar, dass für ein und dasselbe Diaphragma die Diffusionscoëfficienten verschiedener Gase den Quadratwurzeln aus ihren Dichten verkehrt proportional sind. Es ist dies das von Graham aufgestellte Gesetz. Was die Abhängigkeit des Diffusionscoëfficienten von der Temperatur anbetrifft, so kann man von der Veränderlichkeit der Dichte des Diaphragmas absehen, zunächst s_1 allein als mit der Temperatur variabel betrachten. Bezeichnet man mit T die absolute Temperatur des Gases, T_0 die des Eispunktes, mit d_1 die Dichte des Gases bei letzterer Temperatur und dem Drucke p_0, so ist

$$s_1 = d_1 \frac{T_0}{T};$$

es wird somit k_1 der absoluten Temperatur direct proportional, während der Diffusionscoëfficient zweier Gase zum Quadrate derselber im directen Verhältnisse steht.

Es ist jedoch zu bemerken, dass der Diffusionscoëfficient von der Temperatur unabhängig erscheinen wird, wenn man die Gasmengen nicht durch ihre Volumina bei der Beobachtungstemperatur und unter dem Drucke p_0, sondern durch die Volumina bei der Temperatur $o^\circ C$ und dem Drucke p_0 misst. Bedeutet nämlich v_1 das letztere Volumen, so tritt an die Stelle von s_1 das von der Temperatur unabhängige d_1 in die Formel (38). Diese neue Definition von k_1 mag vielleicht zweckmässiger scheinen, es ist aber die durch die Gleichung (38) gegebene angenommen worden der Gleichartigkeit wegen, weil sie diejenige ist, welcher die Definition des Diffusionscoëfficienten zweier Gase unmittelbar entspricht.

Die soeben gemachten Bemerkungen über die Abhängigkeit des Diffusionscoëfficienten von der Dichte und Temperatur des Gases gelten unter der Voraussetzung, dass α eine von der Natur des Gases und auch von der Temperatur unabhängige Zahl ist. Was das erste anbetrifft, so ist dies immer der Fall, wenn der poröse Körper gegen die verschiedenen Gase keine specifischen Anziehungen ausübt. Es ist dies z. B. der Fall bei Diaphragmen aus Gyps, Thon, Graphit. Was die Abhängigkeit der Zahl α von der Temperatur anbetrifft, so ist diese von derselben Art, wie die Abhängigkeit der Dichte ρ_2 von der Temperatur, so dass $\frac{\alpha}{\rho_2}$ als von der Temperatur unabhängig betrachtet werden kann, aber wieder nur in dem Falle, dass keine mit der Temperatur veränderliche Anziehungen zwischen den Gasen und der Substanz des Diaphragma bestehen.

Man könnte glauben, es sei überhaupt $\alpha = 1$ d. h.

$$\frac{dp_1}{dx_1} = \frac{P_1' - P_1}{\Delta}$$

zu setzen. Es ist jedoch folgendes zu überlegen.

Befindet sich in einem von Gas erfüllten Raume ein poröser Körper, so dringt das Gas auch in diesen so lange, bis der Druck des in den Poren befindlichen Gases gleich sein wird dem Drucke des freien Gases. Dies ist für grosse Poren unmittel-

bar klar, man kann es auch für sehr kleine annehmen. Wenn aber um den Druck gefragt wird, welchen das in dem porösen Körper eingeschlossene Gas gegen die Flächeneinheit ausübt irgendwo im Inneren des porösen Körpers oder auch auf seiner Oberfläche, so ist dieser nicht gleich dem Drucke, welchen das freie Gas gegen die Einheit der Fläche übt. An der Oberfläche des porösen Körpers wird einem Theile des Druckes des freien Gases von den festen Theilchen dieses Körpers Gleichgewicht gehalten und dem anderen Theile von dem Gase, welches im porösen Körper sich befindet. Es ist demnach auch dem porösen Körper ein Druck zuzuschreiben, die Summe aus diesem und dem Drucke des eingeschlossenen Gases ist gleich dem Drucke des freien Gases. Nur unter diesem Gesichtspunkte ist die Anwendung der Gleichungen für die Diffusion zweier Gase auf den Fall der Diffussion durch ein Diaphragma gestattet.

Ist z. B. der Druck des freien Gases P_1, so wird der Druck des im porösen Körper eingeschlossenen Gases $p_1 = \alpha\ P_1$ sein und es gibt

$$\alpha = \frac{p_1}{P_1}$$

das Verhältniss der Porenräume zu dem ganzen Volumen des porösen Körpers, wenn keine Condensation des Gases in diesem stattgefunden hat. In diesem Falle ist dann α eine von der Natur des Gases unabhängige Constante und eine um so kleinere Zahl, je dichter der poröse Körper ist.

Anders verhält sich jedoch die Sache, wenn der poröse Körper Gas absorbirt im gewöhnlichen Sinne dieses Wortes. Man kann in diesem Falle und auch in dem ähnlichen, wenn ein nicht poröser Körper Gase auf seiner Oberfläche verdichtet, die Sache so nehmen, als wäre ein solcher Körper nicht im Stande gegen ein Gas ebenso zu drücken, als er von demselben gedrückt wird. Es muss dann in seine Poren eine grössere Menge von Gas eintreten, damit dadurch ein so grosser Zuwachs von Druck eintreten kann, als zum Gleichgewicht nach aussen nöthig ist. Dann ist α nicht mehr ein kleiner Bruch, sondern kann selbst vielmal grösser werden als die Einheit und ist auch abhängig von der Natur des Gases in der Art, wie die Anziehungen zwischen den Theilchen

des Absorbenten und des absorbirten Gases von der Natur des letzteren abhängig sind.

Im Zusammenhalte mit dem Vorhergehenden ist nun zugleich ersichtlich, dass der Diffusionscoëfficient für absorbirende Substanzen mit dem Absorptionscoëfficienten steigen muss, er wird jedoch nicht porportional mit diesem gehen, weil er andererseits in Folge des Bewegungswiderstandes auch nahe der Quadratwurzel aus der Dichte des Gases verkehrt proportional sein wird. Ein derartiges Verhalten lässt sich in den Versuchen von Graham über den Durchgang von Gasen durch Kautschuk erkennen. Ich will jedoch hier nicht auf das Problem der Bewegung von Gasen in absorbirenden Medien näher eingehen, es soll den Gegenstand einer eigenen Untersuchung bilden.

Für den Fall der Bewegung zweier Gase durch ein Diaphragma wendet Bunsen für jedes der Gase eine Gleichung von der Form der obigen (38) an. Nach der hier entwickelten Theorie gestaltet sich die Sache anders. In diesem Falle müssen nämlich die Gleichungen, welche für die Diffusion eines Gemenges von drei Gasen abgeleitet wurden, in der Art benützt werden, dass eines der drei Gase, das Diaphragma, als fest angenommen wird. Man hat daher in

$$\frac{dp_1}{dx} + A_{12}\rho_1\rho_2(u_1 - u_2) + A_{13}\rho_1\rho_3(u_1 - u_3) = 0$$

$$\frac{dp_2}{dx} + A_{12}\rho_1\rho_2(u_2 - u_1) + A_{23}\rho_2\rho_3(u_2 - u_3) = 0$$

die Geschwindigkeit $u_3 = 0$ zu setzen, so dass nunmehr die Gleichungen

$$(40) \qquad \begin{aligned} \frac{dp_1}{dx} + A_{12}\rho_1\rho_2(u_1 - u_2) + A_{13}\rho_3\rho_1 u_1 = 0 \\ \frac{dq_2}{dx} + A_{12}\rho_1\rho_2(u_2 - u_1) + A_{23}\rho_3\rho_2 u_2 = 0 \end{aligned}$$

bleiben. Diese stimmen mit den Bunsen'schen überein, wenn man die mittleren Glieder weglässt, d. h. wenn man die Widerstände, welche die beiden Gase bei ihrer Durchdringung einander entgegensetzen, vernachlässigt gegen die Widerstände, welche sie bei ihrer Bewegung vom Diaphragma erfahren.

Ein Hauptgesetz der Diffusion, welches Bunsen aus seinen Gleichungen abgeleitet und auch durch die Versuche bewiesen hat, folgt jedoch auch aus den vollständigen Gleichungen (40). Es ist das Gesetz, dass bei constant gehaltenem Druck die durch ein Diaphragma sich austauschenden Mengen zweier Gase in einem constanten Verhältniss stehen. Addirt man nämlich die Gleichungen (39), so gibt die Summe

$$\frac{dp_1}{dx} + \frac{dp_2}{dx} + A_{13}\rho_3\rho_1 u_1 + A_{23}\rho_3\rho_2 u_2 = 0.$$

Hat nun die Summe der Partialdrücke des ersten und zweiten Gases vor und hinter dem Diaphragma denselben Werth, so kann auch innerhalb desselben $p_1 + p_2$ constant, also

$$\frac{dp_1}{dx} + \frac{dp_2}{dx} = 0$$

gesetzt werden. Es bleibt dann

$$A_{13}\rho_3\rho_1 u_1 + A_{23}\rho_3\rho_2 u_2 = 0, \tag{41}$$

welche Gleichung nichts anders, als das angeführte Gesetz ausdrückt.

Setzt man analog der Gleichung (38)

$$\frac{\alpha p_0}{A_{13}\rho_3 s_1} = k_1, \quad \frac{\alpha p_0}{A_{23}\rho_3 s_2} = k_2 \tag{42}$$

so sind k_1 und k_2 die Diffusionscoëfficienten des ersten und zweiten Gases gegen das Diaphragma, wird ferner

$$\rho_1 u_1 = s_1 v_1, \quad \rho_2 u_2 = s_2 v_2$$

gesetzt, so verwandelt sich die Gleichung (42) in

$$\frac{v_1}{k_1} + \frac{v_2}{k_2} = 0 \tag{43}$$

d. h. das Verhältniss der ausgetauschten Mengen der beiden Gase ist gleich dem Verhältniss ihrer Diffusionscoëfficienten gegen das Diaphragma und diese ist nahe gleich dem reciproken Verhältniss der Quadratwurzeln aus den Dichten der beiden Gase.

Ich führe nun auch in die Gleichungen (40) die neuen Variablen v_1 und v_2 ein, so wird die erste derselben

$$\frac{dp_1}{dx} + A_{12}(\rho_2 s_1 v_1 - \rho_1 s_2 v_2) + A_{13}\rho_3 s_1 v_1 = 0.$$

Ersetzt man ρ_1, ρ_2 durch die Drücke p_1, p_2 nach den Formeln

$$\rho_1 = s_1 \frac{p_1}{p_0}, \; \rho_2 = s_2 \frac{p_2}{p_0}$$

so erhält man

$$\frac{dp_1}{dx} + \frac{A_{12} s_1 s_2}{p_0} (p_2 v_1 - p_1 v_2) + A_{13} \rho_3 s_1 v_1 = 0.$$

Es ist aber, wenn der Diffusionscoëfficient der beiden Gase beim Normaldrucke p_0 mit k bezeichnet wird

$$\frac{1}{k} = \frac{A_{12} s_1 s_2}{p_0}$$

und wenn man auch noch den Coëfficienten k_1 einführt, so verwandelt sich obige Gleichung in

(44) $$\frac{dp_1}{dx} + \frac{1}{k}(p_2 v_1 - p_1 v_2) + \frac{\alpha p_0}{k_1} v_1 = 0$$

und die zweite der Gleichungen (40) verwandelt sich auf ähnliche Art in

$$\frac{dp_2}{dx} + \frac{1}{k}(p_1 v_2 - p_2 v_1) + \frac{\alpha p_0}{k_2} v_2 = 0.$$

Ich will nun den Fall vornehmen, für welchen $p_1 + p_2$ innerhalb des Diaphragmas constant gesetzt werden kann, für welchen also die Gleichung (43) gilt. Mit Hilfe dieser kann man dann z. B. v_2 aus (44) eliminiren und erhält

$$\frac{dp_1}{dx} + \left(\frac{p_1 k_2 + p_2 k_1}{k} + \alpha p_0 \right) \frac{v_1}{k_1} = 0.$$

Bezeichnet man den Partialdruck des ersten Gases vor dem Diaphragma, wie oben, mit P_1, den hinter dem Diaphragma mit P'_1 und setzt in erster Annäherung

$$\frac{dp_1}{dx} = \alpha \frac{P'_1 - P_1}{\Delta}$$

so erhält man

(45) $$v_1 = \frac{\dfrac{k_1}{p_0} \, \dfrac{P_1 - P'_1}{\Delta}}{1 + \dfrac{p_1 k_2 + p_2 k_1}{\alpha p_0 k}}$$

und eine ähnliche Gleichung erhält man auch für v_2.

Diese Gleichung lehrt nun, wenn man sie mit (39) vergleicht, dass durch dieselbe Scheidewand bei derselben Differenz der Drücke P_1 und P'_1 weniger Gas strömt, wenn zugleich noch ein zweites Gas durch diese Wand in entgegengesetzter Richtung getrieben wird und zwar um so weniger, je grösser die Diffusionscoëfficienten der beiden Gase gegen das Diaphragma, nämlich k_1 und k_2 im Vergleiche zu k d. i. den Diffusionscoëfficienten der beiden Gase gegen einander sind. Schon Graham[1] hat einige Versuche angestellt, welche diese Folgerung bestätigen.

Die Formel (45) lehrt ferner, dass bei derselben Differenz der Partialdrücke das durchströmende Volumen jedes Gases noch abhänhig ist von der Zusammensetzung des Gemenges vor und hinter dem Diaphragma, da diese Formel die Drücke p_1 und p_2 einzeln enthält. Diese sind nun innerhalb des Diaphragmas selbst veränderlich, man kann aber für p_1 und p_2 in erster Annäherung die Mittelwerthe derselben also

$$p_1 = \alpha \frac{P_1 + P_1'}{2}, p_2 = \alpha\left(p - \frac{P_1 + P_1'}{2}\right)$$

unter p den Gesammtdruck verstanden, und demnach

$$v_1 = \frac{\frac{k_1}{p_0} \frac{P_1 - P_1'}{\Delta}}{1 + \frac{k_1 p - (k_1 - k_2)\frac{P_1 + P_1'}{2}}{k p_0}} \tag{46}$$

setzen. Handelt es sich z. B. um die Diffusion von Wasserstoff, welches ursprünglich die Diffusionsröhre allein ausfüllt, gegen eine äussere Atmosphäre von Sauerstoff, so dass ausserhalb des Diaphragmas der Partialdruck des Wasserstoffes $P_1' = 0$ gehalten wird, so wird v_1 im Laufe des Versuches immer kleiner. Da in diesem Falle k_1 grösser als k_2 und im Laufe des Versuches P_1 abnimmt, so wird der Nenner im obigen Ausdrucke immer grösser und bezeichnet man den ganzen Factor der Druckdifferenz als Diffusionscoëfficient, so verhält es sich demnach so, als würde dieser im Laufe des Versuches immer kleiner. Ein derartiges Verhalten zeigen auch zum Theile die Versuche von Bunsen.

---

[1] Phil. Magaz. (3) II. 189.

Wenn der Widerstand, welchen das Diaphragma den durchdringenden Gasen entgegensetzt, sehr gross ist, wenn also k_1 und k_2 sehr klein gegen k sind, so reducirt sich die Gleichung (45) auf die einfache Formel (39), die Störung durch den Gegenstrom verschwindet.

Ist jedoch der Widerstand des Diaphragmas sehr klein, so soll sich die Gleichung (45) reduciren auf jene, welche für die Diffusion zweier Gase ohne Diaphragma gilt, dies findet um so angenäherter statt, je grösser k_1 und k_2 und je weniger sie von einander verschieden sind. Nimmt man k_1 und k_2 unendlich gross, und nicht gleich, so gibt die Gleichung (45) nicht mehr die richtige Formel, man muss zur Gleichung (44) zurückkehren, in welche die für diesen Fall nicht mehr giltige Relation (43) noch nicht eingeführt ist.

Um den verzögernden Einfluss, welchen die entgegengesetzt gerichteten Strömungen zweier Gase innerhalb des Diaphragmas auf einander ausüben, numerisch berechnen zu können, ist vor allem die Kenntniss der Diffusionscoëfficienten k_1 und k_2 nothwendig. Um eine Vorstellung von der Grösse dieser Coëfficienten zu gewinnen, habe ich folgenden Versuch gemacht. Auf das eine Ende einer Glasröhre von 480 Mm. Länge und 11 Mm. innerem Durchmesser wurde eine poröse Platte von 6 Mm. Dicke aufgekittet. Die Platte war aus einem neuen für ein galvanisches Element bestimmten parallelepipedischen Diaphragma ausgeschnitten.

Die Glasröhre wurde mit ihrem offenen Ende in ein weites mit Wasser gefülltes Gefäss getaucht, so dass ein 160 Mm. langes Stück unter dem Niveau des Wassers sich befand. Der Überdruck des Wassers ausser der Röhre treibt die Luft langsam aus der Röhre hinaus, und man kann für jeden Zeitpunkt die ausgetriebene Luftmenge durch die in der Röhre aufgestiegene Wassersäule bestimmen. Die Beobachtung begann, nachdem schon eine kleine Menge Luft ausgetrieben war, und war die Höhe der Wassersäule in der Röhre

zu Beginn der Beobachtung	9 Mm.
nach 4 Minuten	25·5
10	46
18	69

Da das äussere Niveau des Wassers 160 Mm. über dem unteren Ende der Röhre sich befand, so ergeben sich die zu diesen Zeiten gehörigen drückenden Wassersäulen durch Abzug der angegebenen Höhen von 160 und sind der Reihe nach

151, 134·5, 114, 91 Mm.

Zur Berechnung dieser Versuche ist die Gleichung (39) anzuwenden, und zwar ist die in der Zeiteinheit austretende Gasmenge

$$v_1 = q\frac{k_1}{p_0}\,\frac{P_1 - P_1}{\Delta}$$

zu setzten, unter q den Querschnitt der Röhre verstanden. Bezeichnet man die Länge des ausser dem Wasser befindlichen Röhrenstückes mit a, die Höhe der drückenden Wassersäule zur Zeit t mit h, so ist zu dieser Zeit das Volumen $q\,(a+h)$ in der Röhre mit Luft gefüllt. Bedeutet H die dem Barometerstande während des Versuches, H_0 die dem Normaldrucke p_0 entsprechende Höhe der Wassersäule, so ist dieses Volumen auf den Normaldruck reducirt.

$$q\,(a+h)\,\frac{H-h}{H_0}$$

und v_1 ist die Abnahme dieses Volumens in der Zeit dt dividirt durch diese Zeit, also

$$v_1 = -\,\frac{q}{H_0}\,\frac{d}{dt}\Big[(a+h)(H-h)\Big]$$

ferner ist

$$\frac{P_1}{p_0} = \frac{H-h}{H_0},\quad \frac{P_1{}'}{p_0} = \frac{H}{H_0}$$

somit bleibt die Gleichung

$$\frac{d}{dt}\Big[(a+h)(H-h)\Big] = -\,\frac{k_1}{\Delta}\,h.$$

Es ist aber in dem Ausdrucke

$$(a+h)(H-h) = aH + (H-a)\,h - h^2$$

h eine sehr kleine Zahl gegen $H-a$ und man kann h^2 gegen $(H-a)h$ vernachlässigen, so dass dann die einfache Gleichung

$$\frac{dh}{dt} = -\frac{k_1}{(H-a)\Delta} h$$

übrig bleibt. Bedeutet h_0 die zur Zeit $t = t_0$ gemessene Höhe h, so folgt aus dieser Gleichung die Relation

$$\frac{\operatorname{Log} h_0 - \operatorname{Log} h}{\operatorname{Log} e} = \frac{k_1}{(H-a)\Delta}(t - t_0)$$

unter e die Basis der natürlichen Logarithmen verstanden. Wird $h_0 = 151$ und der Reihe nach

$$h = 134{\cdot}5,\ 114,\ 91$$

gesetzt und werden die zugehörigen Zeitdifferenzen d. i. 4, 10, 18 Minuten in Stunden ausgedrückt, also

$$t - t_0 = \frac{1}{15}, \frac{1}{6}, \frac{3}{10},$$

genommen, so erhält man

$$\frac{k_0}{(H-a)\Delta} = 1{\cdot}736,\ 1{\cdot}684,\ 1{\cdot}686$$

$$\text{im Mittel} = 1{\cdot}702.$$

Die nahe Übereinstimmung zwischen den drei Quotienten ist zugleich ein Beweis für die Richtigkeit der zur Berechnung verwendeten Gleichung.

Der Barometerstand während der Beobachtung war 750 Mm., die diesem entsprechende Wassersäule ist

$$H = 10{\cdot}194 \text{ Meter}$$

und die Dicke $\Delta = 0{\cdot}006$ Meter, demnach wird

$$k_1 = 0{\cdot}104.$$

Um die Bedeutung dieser Zahl zu erläutern, will ich wieder ein Beispiel wählen analog den oben gebrauchten. An dem einen Ende eines Canals von einem Meter Länge und einem Quadratmeter Querschnitt werde Luft unter dem constanten Drucke p_0, an dem anderen Ende werde fortwährend absolut leerer Raum, also der Druck Null erhalten. Ist der Canal mit einer porösen Masse von der Beschaffenheit, wie sie bei dem soeben besprochenen

Versuch in Verwendung kam, ausgefüllt, so geht in der Stunde ein Volum von 0·104 Kubikmeter durch die poröse Masse hindurch.

Man darf als angenähert richtig annehmen, dass der Diffusionscoëfficient der Luft gegen das gebrauchte Diaphragma auch der des Sauerstoffes und des Stickstoffes sei. Diffundiren diese zwei Gase in entgegengesetzer Richtung durch das Diaphragma, so hat man $k_1 = k_2$ und die Formel (46) gibt

$$v_1 = \frac{\frac{k_1}{p_0} \frac{P_1 - P_1'}{\Delta}}{1 + \frac{k_1 p}{k p_0}}.$$

Nehmen wir nun folgenden Fall. An dem einen Ende des mit poröser Masse ausgefüllten Canals von den angegebenen Dimensionen habe der Sauerstoff constant den Druck $\frac{p_0}{2}$, an dem anderen constant den Druck o, umgekehrt habe der Stickstoff an dem letzteren Ende den constanten Druck $\frac{p_0}{2}$, an dem ersteren den Druck o, so ist die Druckdifferenz $P_1 - P_1' = \frac{p_0}{2}$ und auch $p = \frac{p_0}{2}$, nimmt man ferner für k den schon oben gebrauchten Werth 0·062, so wird

$$v_1 = 0{\cdot}028\,;$$

es gehen also jetzt beim Stattfinden der entgegengesetzten Strömungen 0·028 Kubikmeter Sauerstoff in der Stunde in der einen, ebenso viel Stickstoff in der entgegengesetzten Richtung. Es ist dies zufällig die Zahl, welche oben (Seite 93) für die unter denselben Verhältnissen der Partialdrücke gehaltenen Gase Sauerstoff und Stickstoff, welchen zur Hälfte Kohlensäure beigeschmischt war, sich ergab. Der angenommene poröse Körper und die Kohlensäure wirken also in diesem Falle in gleicher Weise verzögernd auf den Diffusionsstrom, und wären von der Kohlensäure mehr als 50% den Gasen beigemischt, so würde sie den Diffusionsstrom mehr verzögern, als das poröse Diaphragma. Das Resultat würde noch mehr zu Gunsten des letzteren ausgefallen sein, wenn es einen grösseren Diffusionscoëfficienten hätte, also poröser wäre, als das angenommene.

Es erweisen sich hiemit in merkwürdiger Art die Widerstände, welche verhältnissmässig dichte poröse Substanzen dem Durchgange der Gase entgegensetzen, bezüglich ihrer Grösse von derselben Ordnung, wie die Widerstände mit denen Gase bei ihrer gegenseitigen Durchdringung auf einander wirken, was wohl nur durch die ungemein feine Zertheilung der Materie im gasförmigen Aggregationszustande begreiflich wird.
